

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Svojstva samoobnavljajućih polimera

Antonija Zimak

Zagreb, 2015.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Mentor:

Doc. dr. sc. Tatjana Haramina, dipl. ing.

Student:

Antonija Zimak

Zagreb, 2015.

Izjavljujem da sam ovaj rad izradila samostalno koristeći stečena znanja tijekom studija i navedenu literaturu.

Zahvaljujem se mentorici doc. dr. sc. Tatjani Haramini na pomoći, susretljivosti i brojim savjetima čime je omogućila da ovaj rad bude što bolji.

Željela bih zahvaliti i Božidaru Bušetinčanu na pomoći pri izradi polimernih ploča te prof. dr. sc. Janošu Kodvanju koji je pomogao pri rasteznom pokusu na kidalici. Također, zahvalila bih i tehničkoj suradnici Vesni Đurđi na pomoći pri ispitivanju svojstava izrađenih epruveta.

Antonija Zimak

SADRŽAJ

POPIS SLIKA	3
POPIS TABLICA	5
POPIS OZNAKA	6
SAŽETAK.....	7
1. UVOD	8
2. POLIMERNI MATERIJALI	9
3. SAMOOBNAVLJAJUĆI MATERIJALI	11
4. SAMOOBNAVLJAJUĆI POLIMERI.....	13
4.1. Mehanika loma polimernih materijala.....	14
4.2. Tradicionalne metode obnavljanja polimernih materijala.....	16
4.2.1. Obnavljanje naprednih kompozita	16
4.2.2. Obnavljanje plastomera.....	17
4.3. Samoobnavljanje plastomera	17
4.3.1. Molekulska interdifuzija	17
4.3.2. Foto-inducirano zacjeljivanje	18
4.3.3. Rekombinacija krajeva lanaca.....	18
4.3.4. Samoobnavljanje formiranjem reverzibilnih veza.....	19
4.3.4.1. Organo-siloksan.....	19
4.3.4.2. Ionomeri.....	19
4.3.5. Živuci polimeri	20
4.3.6. Samoobnavljanje nanočesticama	20
4.4. Samoobnavljanje duromera.....	21
4.4.1. Samoobnavljanje pomoću šupljih vlakana	21
4.4.2. Samoobnavljanje uz pomoć mikrokapsula.....	22
4.4.3. Toplinski reverzibilni umreženi polimeri	22
4.4.4. Dodavanje plastomernih aditiva.....	22
4.4.5. Preraspodjela lanaca.....	23
4.4.6. Obnavljanje pomoću metalnih iona.....	24
4.4.7. Ostali pristupi	24

4.4.7.1. Samoobnavljanje materijalima koji pamte oblik	24
4.4.7.2. Samoobnavljanje bubrenjem materijala.....	25
4.4.7.3. Samoobnavljanje putem pasivizacije.....	25
5. EKSPERIMENTALNI DIO RADA	26
5.1. Surlyn® 8940.....	26
5.2. Izrada ploča i rezanje epruveta.....	28
5.3. Balističko ispitivanje.....	31
5.4. Metci za prostrjeljivanje ploča	32
5.5. Mikroskopiranje epruveta.....	33
5.6. Talište.....	34
5.7. Kidalica.....	34
5.8. Mjerenje tvrdoće	35
6. REZULTATI MJERENJA	37
6.1. Rezultati mikroskopiranja.....	37
6.2. Rezultati određivanja tališta	38
6.3. Rezultati ispitivanja na kidalici	39
6.4. Rezultati mjerenja tvrdoće E/MAA	54
7. ZAKLJUČAK.....	56
LITERATURA.....	58

POPIS SLIKA

Slika 3.1. a) Mehaničko opterećenje izaziva pukotinu; b) uvećani prikaz nastale pukotine; c) inducirana je „mobilna faza“; d) zatvaranje, tj. zarastanje pukotine uslijed djelovanja „mobilne faze“; e) ponovna nepokretnost nakon zacjeljivanja [3]	12
Slika 4.1. Prikaz nastajanja mikropukotina [4]	13
Slika 4.2. Ekstrinzični mehanizmi usporavanja rasta pukotina [4]	15
Slika 4.3. Koncept mehanizma oporavka dodavanjem plastomernih zrnaca [4].....	23
Slika 5.1. Etažna preša tipa PHPVEH 100, Belište	28
Slika 5.2. Stavljanje granulata u kalup	28
Slika 5.3. Hlađenje kalupa u vodi	29
Slika 5.4. Polimerna ploča dobivena prešanjem	29
Slika 5.5. Silikonska podloga	30
Slika 5.6. Polimerna ploča izrađena taljenjem u peći	30
Slika 5.7. Rezanje epruveta ručnom pilom	31
Slika 5.8. Par izrezanih epruveta	31
Slika 5.9. Samoobnovljeno oštećenje nakon probijanja metkom	32
Slika 5.10. Metci Sellier & Bellot, 9 mm LUGER	32
Slika 5.11. Metak Sellier & Bellot, 9 mm LUGER [8]	32
Slika 5.12. Polarizacijski mikroskop BX51-P [10]	33
Slika 5.13. Polarizacijski mikroskop za određivanje tališta	34
Slika 5.14. Kidalica Messphysik Beta 50-5 s videoekstenzometrom [9]	35
Slika 5.15. Mjerenje tvrdoće [12]	36
Slika 5.16. a) Tvrdomjer; b) kuglica; c) čelična šipka za utege	36
Slika 6.1. Mikroskopska snimka br. 1	37
Slika 6.2. Mikroskopska snimka br. 2	37
Slika 6.3. Mikroskopska snimka br. 3	38
Slika 6.4. Dijagram Sila-Pomak za epruvetu prije balističkog testa izrezanu iz ploče br. 1	40
Slika 6.5. Dijagram Sila-Pomak za epruvetu nakon balističkog testa izrezanu iz ploče br. 1	40
Slika 6.6. Dijagram Sila-Pomak za epruvetu prije balističkog testa izrezanu iz ploče br. 2	41
Slika 6.7. Dijagram Sila-Pomak za epruvetu nakon balističkog testa izrezanu iz ploče br. 2	41
Slika 6.8. Dijagram Sila-Pomak za epruvetu prije balističkog testa izrezanu iz ploče br. 3	42
Slika 6.9. Dijagram Sila-Pomak za epruvetu nakon balističkog testa izrezanu iz ploče br. 3	42
Slika 6.10. Dijagram Naprezanje-Istezanje za epruvetu prije balističkog testa izrezanu iz ploče br. 1	45
Slika 6.11. Dijagram Naprezanje-Istezanje za epruvetu nakon balističkog testa izrezanu	

iz ploče br. 1	45
Slika 6.12. Dijagram Naprezanje-Istezanje za epruvetu prije balističkog testa izrezanu iz ploče br. 2	46
Slika 6.13. Dijagram Naprezanje-Istezanje za epruvetu nakon balističkog testa izrezanu iz ploče br. 2.....	46
Slika 6.14. Dijagram Naprezanje-Istezanje za epruvetu prije balističkog testa izrezanu iz ploče br. 3	47
Slika 6.15. Dijagram Naprezanje-Istezanje za epruvetu nakon balističkog testa izrezanu iz ploče br. 3.....	47
Slika 6.16. Dijagram Naprezanje-Istezanje za sve epruvete prije balističkog testa	48
Slika 6.17. Dijagram Naprezanje-Istezanje za sve samoobnovljene epruvete nakon balističkog testa.....	50
Slika 6.18. Dijagram Naprezanje-Istezanje za sve epruvete	51
Slika 6.19. Uvećani detalj elastičnog područja samoobnovljenih epruveta	51
Slika 6.20. Modul elastičnosti, E za epruvetu br. 1 (lijevo-epruveta prije prostrjeljivanja; desno-epruveta nakon prostrjeljivanja)	52
Slika 6.21. Modul elastičnosti, E za epruvetu br. 2 (lijevo-epruveta prije prostrjeljivanja; desno-epruveta nakon prostrjeljivanja)	52
Slika 6.22. Modul elastičnosti, E za epruvetu br. 3 (lijevo-epruveta prije prostrjeljivanja; desno-epruveta nakon prostrjeljivanja)	53

POPIS TABLICA

Tablica 5.1. Karakteristike/prednosti Surlyn®-a 8940 [6]	27
Tablica 5.2. Tipična svojstva Surlyn®-a 8940 [6]	27
Tablica 6.1. Rezultati određivanja tališta	38
Tablica 6.2. Rezultati mjerenja i izračunate vrijednosti rastezne čvrstoće	43
Tablica 6.3. Gornje i donje granice tečenja za E/MAA prije samoobnavljanja	49
Tablica 6.4. Modul elastičnosti za pojedinu epruvetu	53
Tablica 6.5. Izračunate vrijednosti istezljivosti za pojedine epruvete	54
Tablica 6.6. Rezultati mjerenja tvrdoće	55

POPIS OZNAKA

Oznaka	Mjerna jedinica	Opis
K_I	-	faktor povezan s širenjem pukotina
K_{IQ}	-	faktor kritičnog intenziteta naprezanja
K_{Max}	-	faktorom maksimalnog intenziteta naprezanja
T_g	°C	temperatura staklastog prijelaza
A	mm ²	ploština epruvete
b	mm	širina epruvete
h	mm	debljina epruvete
R_m	MPa	rastezna čvrstoća
F_{max}	N	maksimalna sila na kidalici pri rasteznom ispitivanju
l	mm	pomak
F	N	sila na kidalici pri rasteznom ispitivanju
σ	MPa	naprezanje
ε	mm/mm	istežanje
l_0	mm	početna duljina epruvete
E	MPa	modul elastičnosti
ε_k	%	istezljivost
H	N/mm ²	tvrdća
D	mm	promjer kuglice za ispitivanje tvrdoće
s_0	mm ²	poprečni presjek epruvete
F_{eg}	N	sila pri kojoj je došlo do gornje granice tečenja materijala
F_{ed}	N	sila pri kojoj je došlo do donje granice tečenja materijala
R_{eg}	MPa	gornja granica tečenja
R_{ed}	MPa	donja granica tečenja

SAŽETAK

U radu su predstavljeni samoobnavljajući materijali te mehanizmi njihovog obnavljanja. Ionomer Surlyn® 8940 je kopolimer etilena i metakrilne kiseline sa svojstvom samoobnavljanja uz pomoć topline. Uz pomoć balističkog testa, istražena su optička, mehanička i toplinska svojstva ovog kopolimera prije i nakon oštećenja izazvanog prostrjeljivanjem. Premda je balistički test bio uspješan i materijal je trenutno zacijelio, oštećenje je vidljivo, a neka mehanička svojstva se mijenjaju. Pri statičkom rasteznom ispitivanju Surlyn® 8940 ima izraženu granicu tečenja, a istežljivost mu je velika. Nakon balističkog testa svojstva su manje predvidljiva, granica tečenja iščezava, rastezna čvrstoća i istežljivost se smanjuju, jedino pri manjim deformacijama modul elastičnosti tek neznatno pada.

Ključne riječi: samoobnavljajući polimeri, ionomeri, mehanička svojstva, balističko ispitivanje, Surlyn® 8940

1. UVOD

Biološki materijali i njihovo svojstvo samozacjeljivanja poslužili su kao inspiracija za razvoj sintetičkih materijala s ovim važnim svojstvom. Samoobnavljajući su materijali predmet brojnih istraživanja tijekom posljednjeg desetljeća, no prema dosadašnjim saznanjima, nema objavljenih istraživanja u tom području na našim područjima. Razvijanjem ove vrste materijala mogao bi se znatno produljiti radni vijek i sigurnost polimernih komponenti za širok spektar primjene. Kako bi se pravilno i učinkovito iskoristilo svojstvo samoobnavljanja važno je prvo razumjeti kojim mehanizmima se navedena vrsta materijala može „liječiti“ i kakva će mu biti svojstva nakon samoobnavljanja.

Samoobnavljajući materijal mora biti u mogućnosti „osjetiti“ početnu štetu, a zatim on može „isporučiti“ ljekovito sredstvo na oštećeno područje putem jednog, od mnogih, mehanizama obnavljanja. Dok ne dođe do oštećenja ljekovito sredstvo mora biti neaktivno i ne smije ugroziti primarnu funkciju materijala.

Neki materijali se mogu samozacijeliti uz pomoć faznih promjena nastalih uslijed dovođenja energije pri čemu se oslobađa toplina.

Samoobnavljanjem se obično zacjeljuju sitnija oštećenja i pukotine izazvane zamorom materijala. Skupina plastomernih smola kojima pripada i kopolimer etilen/metakrilne kiseline (E/MAA) pokazala je mogućnost specifičnog samoobnavljanja nakon prostrjeljivanja metkom od nekoliko milimetara pri čemu je dovedena toplina u sustav. Upravo takvo balističko ispitivanje metkom od 9 mm temelj je eksperimentalnog dijela rada u kojem su nakon prostrjeljivanja ispitivana optička i mehanička svojstva kopolimera (E/MAA) i napravljena usporedba s prethodno ispitanim svojstvima materijala prije balističkog testa.

Kako je poznato da ovi materijali nemaju superiorna mehanička svojstva, nužno ih je ojačati. Stoga je ova studija uvod u daljnja istraživanja kompozita na bazi E/MAA.

2. POLIMERNI MATERIJALI [1]

Polimerizati, tj. čisti polimeri rijetko se mogu primijeniti u tehničke svrhe, a kada se radi o izrazitom mehaničkom naprezanju još rjeđe. Iz tog razloga čistom polimeru se dodaju dodaci te tada govorimo o polimernom materijalu. Kao modifikatori mehaničkih svojstava koriste se razna omekšavala (u svrhu postizanja savitljivosti), punila, dodaci za povišenje žilavosti te ojačala (radi povišenja rastezne čvrstoće i rasteznog modula elastičnosti). Dodaci za poboljšavanje preradljivosti mogu biti maziva, odvajala, toplinski stabilizatori i punila koja smanjenju cijenu materijala, modificiraju preradbena i toplinska svojstva. Radi produljenja postojanosti koriste se svjetlosni stabilizatori čija je uloga smanjiti utjecaj UV-zraka i usporiti starenje, zatim antioksidansi, antistatici i dr.

Neki od parametara o kojima ovise fizikalna svojstva polimera su kemijski sastav, pravilnost u rasporedu lanaca makromolekula, vrsta i broj ogranaka (grana), pojava umrežavanja, fleksibilnost lanaca i dr. Ovisno o tehničkim zahtjevima moguće je variranje niza polimernih svojstava. Varijacije se postižu utjecanjem na granatost makromolekula, zatim na veličinu molekulne mase, te na uređenost strukture, odnosno stupanj kristalnosti.

Utjecaj strukture polimera često vodi do primjenjivanog pristupa klasifikacije istih. Promatrajući njihovo ponašanje pri zagrijavanju, polimere se tako može svrstati u tri skupine:

- PLASTOMERE – koji se sastoje od linearnih ili razgranatih makromolekula između kojih su prisutne samo slabe fizikalne (sekundarne) veze. Njihova je karakteristika da pri zagrijavanju omekšavaju, a kako se temperatura povećava sekundarne veze slabe pa raste i nepravilno gibanje atoma oko njihovih ravnotežnih položaja što na kraju dovodi do prekida veza među atomima. Padom temperature sekundarne veze se ponovno uspostavljaju te se materijal vraća u prvobitno stanje. U čvrstom stanju, ispod oko 100-150 °C, termoplastični polimeri mogu biti amorfni ili polu-kristalni. Sposobnost polimera da kristalizira u izravnoj je vezi s molekulskom strukturom dobivenom tijekom sinteze. Umjerenim porastom temperature plastomeri prelaze u rastaljeno stanje u kojem su lako obradivi (mogu se obrađivati mnogo puta bez da im se promijeni struktura).
- ELASTOMERE – kod kojih je struktura djelomično umrežena, a stupanj

umreženosti varira (npr. kod automobilskih guma je svaka stota jedinica umrežena). Posjeduju mogućnost podnošenja velikih rastezanja, a nakon rasterećenja se vraćaju u izvorni oblik. Podnošenje rastezanja je izravno povezano s prisutnošću sekundarnih veza među lancima koje omogućuju segmentima lanaca da se pomiču uslijed djelovanja vanjske sile. Pošto su rahlo umreženi, elastomerima je značajno smanjenja istezljivosti, ali su poboljšana neke svojstava značajna za primjenu, a da je pritom ostala sačuvana sposobnost elastičnog vraćanja nakon rasterećenja.

- DUROMERE – kod kojih je struktura umrežena, a stupanj umreženosti je 10 do 100 puta veći nego kod elastomera. U pravilu pri zagrijavanju ne mogu omekšati, no ipak u određenim fazama dobivanja i prerade mogu. Tijekom zagrijavanja neumreženog duromera dolazi do ubrzavanja njegovog umrežavanja tako da nakon nekog vremena, usprkos povišenoj temperaturi, duromer više nije omekšan. Daljnje povišenje temperature vodi do razlaganja duromera bez prethodnog mekšanja. Zbog svojih fizičko-kemijskih karakteristika duromeri su znatno otporniji na toplinu i mehanički izdržljiviji, no s druge strane prerada im je sporija i kompliciranija nego kod plastomera.

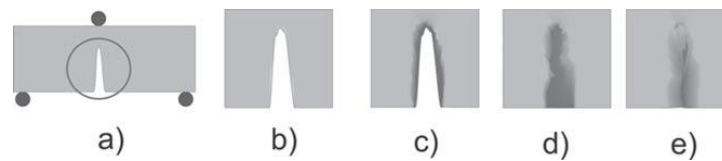
ELASTOPLASTOMERI se u posljednje vrijeme obično spominju uz navedene tri skupine. Karakterizira ih mogućnost prerade po čemu su slični plastomerima, a s elastomerima ih povezuje izraženo svojstvo elastičnosti.

3. SAMOONAVLJAJUĆI MATERIJALI [3]

Biološki materijali su evolucijski optimizirani funkcionalni sustavi. Jedno od njihovih najistaknutijih svojstava je mogućnost samoobnavljanja i regeneracije funkcije nakon nastanka oštećenja uslijed vanjskog mehaničkog opterećenja. U prirodi se samoobnavljanje odvija na razini pojedinih molekula (npr. samoobnavljanje DNK), ali i na makroskopskoj razini. Pod obnavljanjem na makroskopskoj razini se podrazumijeva zarastanje kostiju ili pak zatvaranje i zacjeljivanje ozljeda krvnih žila. Za razliku od bioloških materijala, većina sintetičkih ne posjeduju to važno svojstvo.

Samoobnavljajući materijali se tijekom posljednjih 10 godina intenzivno proučavaju, a na temelju istraživanja napisani su brojni radovi. Kao rezultat mnoštva pristupa istraživanju materijala, samoobnavljajući materijali podijeljeni su u dvije osnovne skupine, ovisno o potrebnom okidaču i samoj prirodi procesa samoobnavljanja. Osnovne su skupine ne-autonomni i autonomni samoobnavljajući materijali. Ne-autonomni materijali zahtijevaju umjeren vanjski poticaj, tj. okidač kao što su npr. toplina ili svjetlost. (Dodatna) energija može se razviti kao rezultat radnih uvjeta ili se može dostaviti ciljanim vanjskim podražajima (npr. laserska zraka). Za razliku od ne-autonomnih, autonomni samoobnavljajući materijali ne zahtijevaju vanjski podražaj kako bi proces zacjeljivanja započeo, već je samo oštećenje dovoljan stimulans za popravak. Ovaj koncept odgovara prilagodljivoj strukturi, jer se otkrivanje oštećenja (senzorom), kao i popravak (pomoću aktivatora) odvijaju unutar strukture materijala.

Materijali se, obzirom na postupak samozacjeljivanja, mogu podijeliti i na ekstrinzične i intrinzične. Ekstrinzični samoobnavljajući materijali ne posjeduju skrivenu unutarnju sposobnost samoizlječenja. Umjesto toga, proces ozdravljenja se temelji na vanjskim komponentama ozdravljenja, kao što su mikro ili nanokapsule, namjerno ugrađene u matricu materijala, kako bi materijal učinile samoobnovljivim. Intrinzičnim materijalima, s druge strane, nije potreban vanjski posrednik, što je poželjno, ali ovisno o grupi materijala i mehanizmu obnavljanja, nije uvijek uspješno. Formiranje sekundarnih i primarnih veza kao i fizička interakcija između sučelja pukotina-uspješni su primjeri za postizanje samoobnavljanja, uz uvjet da je širina pukotine ispod određene granice.

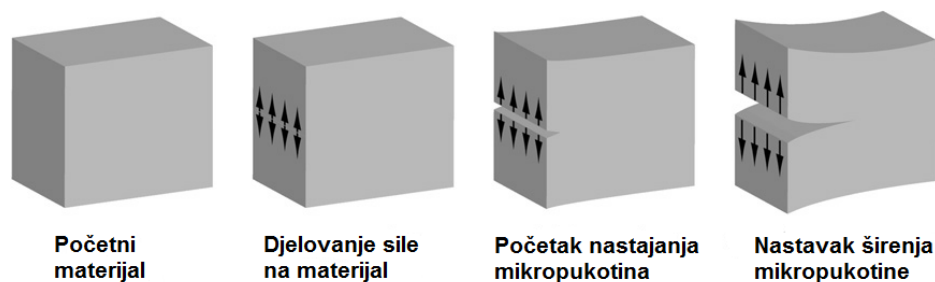


Slika 3.1. a) Mehaničko opterećenje izaziva pukotinu; b) uvećani prikaz nastale pukotine; c) inducirana je „mobilna faza“; d) zatvaranje, tj. zarastanje pukotine uslijed djelovanja „mobilne faze“; e) ponovna nepokretnost nakon zacjeljivanja [3]

Slika 3.1. prikazuje model obnavljanja koji je zajednički za sve samoobnavljajuće materijale. Nakon nastanka pukotine inducira se „mobilna faza“ uslijed koje dolazi do zacjeljivanja materijala. Nakon završenog zacjeljivanja sustav je ponovno nepokretan.

4. SAMOONAVLJAJUĆI POLIMERI [4]

Polimeri i polimerni kompoziti imaju širok spektar primjene, od prijevoznih sredstava (automobili, zrakoplovi, brodovi, pa čak i svemirske letjelice) do sportske opreme, primjene u graditeljstvu i elektrotehnici. Osjetljivost ovih materijala na oštećenja izazvana mehaničkim, kemijskim, toplinskim djelovanjem te djelovanjem UV zračenja, ili pak kombinacijom ovih faktora, može dovesti do stvaranja mikropukotina duboko unutar strukture gdje su otkrivanje i vanjske intervencije otežane, ili čak nemoguće. Prisutnost mikropukotina u matrici polimera može utjecati kako na svojstva gdje dominiraju vlakna (npr. smanjenje rastezne čvrstoće, kraći životni vijek zbog pojave zamora materijala), tako i na svojstva gdje dominira matrica (npr. tlačna čvrstoća). Pojednostavljeni prikaz nastanka mikropukotina može se vidjeti na slici 4.1.



Slika 4.1. Prikaz nastajanja mikropukotina [4]

Porastom uporabe polimera i kompozita u gore navedene svrhe, razvijeno je i prihvaćeno od strane industrije nekoliko tehnika za popravak vidljivih ili osjetnih oštećenja polimernih struktura. Konvencionalne metode nisu bile dovoljne za detekciju i sanaciju nevidljivih, dubinskih mikropukotina u strukturi stoga je kao rješenje predložen koncept samoobnavljanja. Samoobnavljanje ili samoiscjeljivanje služi kao „lijek“ za oštećenja i mikropukotine te produljuje radni vijek i sigurnost polimera i polimernog kompozita.

Idealni samoobnavljajući materijal je sposoban kontinuirano očitavati i reagirati na oštećenja tijekom vijeka trajanja polimerne komponente. Isto tako sposoban je vratiti i prvotni učinak materijala bez utjecanja na njegova ključna svojstva. Od takvog idealnog materijala se očekuju i sigurnost, pouzdanost i izdržljivost, pa tako i smanjenje troškova održavanja. Konstantnim razvojem i poboljšanjem svojstava samoobnavljajućih

materijala, oni se sve brže približavaju svojstvima idealnog samoobnavljajućeg materijala.

Liječenje polimernih materijala može se odnositi na oporavak svojstava kao što su - lomna žilavost, rastezna čvrstoća, površinska mekoća, barijerna svojstva, pa čak i molekularne mase.

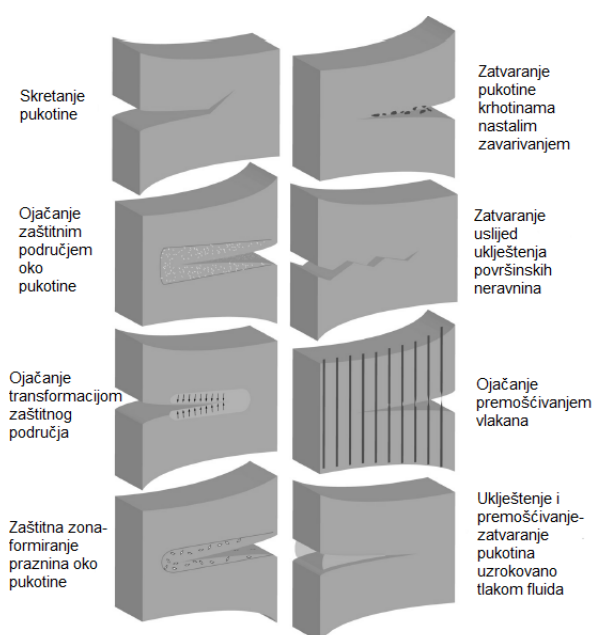
4.1. Mehanika loma polimernih materijala

Iako toplinski, kemijski i drugi okolišni čimbenici mogu uzrokovati oštećenja polimera, najviše pozornosti se pridodaje greškama nastalim uslijed cikličkog zamora materijala, posebno ako se radi o konstrukcijskoj primjeni. Oštećenja nastala na bilo koji od ova dva načina očituju se širenjem pukotina, a mehanika loma povezana sa njihovim širenjem unutar polimernog materijala je opsežno istraživana.

Za pukotinu koja se širi, oslobođena energija nastala pucanjem mora biti jednaka, ili čak veća od energije potrebne za stvaranje nove površine materijala. Napredovanje širenja pukotina temelji se na parametru nazvanom K_I . Prilikom nastajanja pukotina, kao što je prikazano na slici 4.1., parametar K_I povezan je s dubinom pukotine, geometrijom pukotine ali i samog materijala te primjenjivanim opterećenjem. Kako se primjenjivo opterećenje i geometrija pukotina izmjenjuju tijekom jednokratnog i cikličkog opterećenja, doseže se faktor kritičnog intenziteta naprezanja (K_{IQ}) i samim time se odvija proces rasta pukotina. Tijekom nastanka oštećenja koje je izazvano jednoličnim opterećenjem, opseg širenja pukotina povezan je s faktorom maksimalnog intenziteta naprezanja ($K_{I_{Max}}$). Širenje pukotina nastalih uslijed zamora materijala povezano je i s $K_{I_{max}}$ i s promjenom K_I za vrijeme dinamičkog opterećenja. Kako bi se ispucani polimer obnovio, oštećene površine moraju biti dovoljno blizu i mora se umanjiti rast pukotina.

Slika 4.2. pokazuje brojne metode za usporavanje rasta pukotina. U osnovi, do usporavanja rasta i širenja pukotina dolazi kada se energija rasprši unutar opterećenog materijala bez povećanja već postojećih puknuća. Intrinzično usporavanje rasta pukotina može se postići izborom odgovarajućeg monomera i sredstva za umrežavanje sustava, mijenjanjem omjera „izlječivih“ komponenti, ili uporabom aditiva i modifikatora. Ovi unutarnji pristupi usporavanja rasta pukotina pružaju alternativne putove za uklanjanje naprezanja u izvornoj, početnoj strukturi te se općenito prvenstveno koriste

za poboljšanje intrinzičnih svojstava sirovih materijala, a tek sekundarno kao postupak izlječenja već oštećenih komponenti. Ekstrinzični mehanizmi usporavanja rasta pukotina se za razliku od intrinzičnih postupaka koriste primarno za popravak nastalih oštećenja. Aditivi mogu djelovati kao unutarnja ojačala, ali i kao vanjska kada su rastegnuti ili komprimirani u praznini iza pukotine. Češći mehanizam ojačanja je krpanje gdje je puknuta površina prekrivena ili ispunjena krutim materijalom. Krpanje kao mehaničku potporu oštećenim materijalima može pružiti premošćivanje ili uklještenje, kako bi se usporilo širenje pukotina i ponovno postigla strukturna cjelovitost polimernih kompozita. Fokus će biti na ekstrinzične mehanizme obnavljanja koje su prikazane na slici 4.2.



Slika 4.2. Ekstrinzični mehanizmi usporavanja rasta pukotina [4]

4.2. Tradicionalne metode obnavljanja polimernih materijala

U nastavku će biti detaljnije objašnjene metode obnavljanja naprednih kompozita pod koje ubrajamo zavarivanje, krpanje i in-situ očvršćivanje novih smola te obnavljanje plastomera.

4.2.1. Obnavljanje naprednih kompozita

- ZAVARIVANJE

Zavarivanje omogućuje ponovno spajanje rascjepanih površina (zatvaranje pukotina) ili nanošenje novog materijala na oštećeno područje polimernog kompozita. Oslanja se na stvaranje lančane veze između dviju kontaktnih polimernih površina te je osmišljeno kako bi se vratila izvorna fizikalna svojstva oštećenom području. Tijekom zavarivanja, dvije polimerne površine prolaze kroz niz promjena uključujući površinsko preuređivanje, približavanje površina, vlaženje i na kraju difuzija. Nakon što su navedeni koraci izvršeni, dolazi do zaplitanja polimernih lanaca, dvije površine se spajaju i proces popravka je završen.

- KRPANJE

Obnavljanje krpanjem uključuje pokrivanje ili zamjenu oštećenog materijala novim materijalom. Novi materijal može se pričvrstiti mehanički ili lijepljenjem kako bi se ojačalo oštećeno područje. Popravak krpanjem može se postići izravnim povezivanjem površinskom zakrpom ili uklanjanjem oštećenog, nakon umetanja nadomjesnog materijala i površinske zakrpe. Stupanj oporavka svojstava nakon popravka ovisan je o čimbenicima kao što su sučelje između zakrpe i izvornog materijala, zatim prisutnost i orijentacija vlakana za ojačavanje te debljina zakrpe.

- *In-situ* očvršćivanje novih smola

Treća metoda obnavljanja polimernih materijala i kompozita je *in-situ* očvršćivanje novih smola. Ova metoda slična je metodi krpanja utoliko što se koristi novi materijal za povećanje čvrstoće. Ustvari, neke tehnike krpanja uključuju neposredno dodavanje neočvrsnute smole na puknuti dio izvornog polimera. Neočvrsnuta smola difundira unutar oštećene komponente i duboko adhezivno područje drži zakrpu na mjestu.

Međutim, relativno malo pozornosti je dano ovoj metodi obnavljanja te se trenutno raspolaže s tek nekoliko objavljenih radova u kojima su rezultati mješoviti.

4.2.2. Obnavljanje plastomera

Metode za popravak plastomera obuhvaćaju spajanje taljenjem uz pomoć električnog otpora, infracrveno zavarivanje, dielektrično i zavarivanje mikrovalovima, vibracijsko zavarivanje, indukcijsko zavarivanje te spajanje termalnim međuslojem, lijepljenje i mehaničko učvršćivanje (npr. zakivanje). Spajanje taljenjem, lijepljenje te mehaničko pričvršćivanje u suštini rade na isti način kao i obnavljanje zavarivanjem te krpanjem. Tradicionalne metode za popravak i naprednih kompozita i plastomera su skupe, dugo traju i zahtijevaju pouzdane metode detekcije te visokokvalificiranu radnu snagu. Uglavnom se odnose na popravak vanjskih i dostupnih oštećenja umjesto onih važnijih, unutarnjih i nevidljivih mikropukotina. Ovaj tehnološki „propust“ trebao bi riješiti razvoj samoobnavljajućih polimernih materijala.

4.3. Samoobnavljanje plastomera

Samoobnavljanje plastomera može se postići uz pomoć nekoliko različitih mehanizama koji su već dosta poznati. Detaljan opis ovih postupaka bit će dan u nastavku.

4.3.1. Molekulska interdifuzija

Ovaj mehanizam obnavljanja pukotina plastomera predmet je opsežnih istraživanja još od 1980-ih godina. Otkriveno je da, kada se dva zasebna dijela istog polimera dovedu u dodir pri temperaturi iznad temperature njihovog staklastog prijelaza (T_g) pojedina sučelja postupno nestaju, a mehanička čvrstoća se na sučelju polimer-polimer povećava u skladu s porastom spajanja površina koje zarastaju uslijed difuzije molekula duž sučelja. Ispitivanja procesa obnavljanja provedena su u različitim uvjetima, pri atmosferskom tlaku ili u vakuumu, u vremenskom rasponu od nekoliko minuta do nekoliko godina te na temperaturama obnavljanja iznad T_g koje za polimere varira od - 50 °C do +100 °C.

4.3.2. Foto-inducirano zacjeljivanje

Prvi primjer foto-induciranog samoobnavljanja polimetil-metakrilat-a (eng. *Poly-methyl methacrylate*, PMMA) uključivao je fotokemijsku cikloadiciju [2+2] kao mehanizam obnavljanja budući da foto-cikloadicija stvara ciklobutan, a prelazak ciklobutana natrag u izvornu cinamilnu strukturu javlja se u čvrstom stanju prilikom stvaranja pukotine i njezine propagacije.

4.3.3. Rekombinacija krajeva lanaca

Rekombinacija krajeva lanaca relativno je nova tehnika predložena za obnavljanje štete nastale u strukturi plastomera, kao što je gubitak čvrstoće, ali i štete na molekularnoj razini, npr. cijepanje lanaca.

U jednom od brojnih istraživanja kao model za proučavanje ponašanja samoobnavljanja poslužio je poli(fenilen eter) (eng. *Polyphenylene ether*, PPE). Zamijećeno je da se pojava samoobnavljanja kod ovog materijala odvija u čvrstom stanju, kao i niz aktivnosti prije i tijekom procesa. Aktivnosti su pojava cijepanja lanaca zbog degradacije, difuzija kisika u polimerni materijal, rekombiniranje rascijepanih lanaca koje završava katalitičkom redoks reakcijom u atmosferi kisika i uz prisustvo bakar/amin katalizatora te oslobađanje vode kao rezultat reakcije samoobnavljanja. Obzirom na navedeno, zaključeno je da kinetika reakcija samoobnavljanja ovisi o čimbenicima kao što su koncentracija kisika i mobilnost polimernog lanca (uzrokovana koncentracijom plastifikatora). Također, uočeno je da se brzina reakcije samoobnavljanja smanjuje s povećanjem vremena reakcije uslijed smanjenja pokretljivosti polimernog lanca do čega dolazi povećanjem molekularne mase tijekom odvijanja reakcije. Isto tako, postupno se smanjuje i raspoloživost krajnje hidroksilne skupine (OH) obzirom da se troši reakcijom rekombiniranja.

Ovaj mehanizam samoobnavljanja nije primjenjiv za sve vrste plastomera već samo za one koji su sposobni rekombinirati krajeve lanaca putem specifičnih reakcija. Obzirom na to ograničen je raspon primjene, ali i samih polimera za koje se ova tehnologija može primijeniti.

4.3.4. Samoobnavljanje formiranjem reverzibilnih veza

Mobilnost lanaca plastomera se također koristi za „liječenje“ puknuća i oštećenja pri sobnoj temperaturi, što se postiže reverzibilnim vezama u matrici polimera. To omogućava alternativni pristup obnavljanju kovalentnih veza UV svjetlom ili katalizatorom iniciranog obnavljanja, a pritom koriste vodikove ili ionske veze za obnavljanje oštećene polimerne mreže.

4.3.4.1. Organo-siloksan

Ovaj princip razvijen je 2004. godine i rezultat je istraživanja u kojem su opisani samoobnavljajući materijali povezani s proizvodnjom kopolimera peptidno-dimetil-siloksana u kojima su primarne polimerne mreže, bazirane na siliciju, bile cijepjenje ili blok-kopolimerizirane sa sekundarnim mrežama sredstava za unakrsno povezivanje (umreživala). Sekundarne komponente za umrežavanje sadrže polimernu domenu s poprečnim vezama srednje čvrstoće formiranih pomoću vodikovih i/ili ionskih veza. Poprečne veze osiguravaju žilavost materijala, a ujedno omogućavaju samoobnavljanje zbog reverzibilne umreženosti. Obnavljanje započinje kada oštećena površina dođe u kontakt bilo kroz fizikalno zatvaranje ili mobilnost lanaca iniciranu putem otapala.

4.3.4.2. Ionomeri

Ukoliko sadrži manje od 15 mol% ionske skupine na polimernom osloncu, polimer se može nazvati ionomerom. Ova vrsta polimera postoji još od 1960-ih, a istraživanje njihovog samoobnavljajućeg ponašanja započeto je tek prije nekoliko godina. Istraživanje sposobnosti samoobnavljanja, primjerice kopolimera poli(etilen/metakrilna kiseline) (eng. *poly(ethylene-co-methacrylic acid, E/MAA)*), pokazalo je da postojeći E/MAA ionomeri sa samoobnavljajućim svojstvima nisu pogodni za široku primjenu te ih se sintetizira ili modificira punilima i vlaknima kako bi se njihova svojstva, a i mogućnost samoobnavljanja poboljšali, čime bi se ujedno povećala i širina primjene. Istraživanja su pokazala da ovi polimeri mogu obnoviti ne samo mikropukotine, već i rupe od nekoliko milimetara [4]. Ukoliko ima dovoljnu energiju, udar u ovaj materijal omogućit će tečenje ionomera. Dovedena toplina mora biti dovoljna za prelazak iz uređene u neuređenu

fazu.

Karakteristike obnavljanja E/MAA ionomera biti će detaljnije opisane u eksperimentalnom dijelu rada (poglavlja 5. i 6.).

4.3.5. Živući polimeri

U cilju pružanja zaštite od nastajanja oštećenja kao što je oštećenje nastalo uslijed ionizirajućeg zračenja, predložen je razvoj samoobnavljajućih polimernih materijala koji koriste živući polimer kao matričnu smolu. Predložena je uporaba živućih polimera s brojnim makroradikalima (polimerni lanci prekriveni radikalima). Živući polimeri mogu, teoretski, biti sintetizirani bilo ionskom polimerizacijom bilo polimerizacijom slobodnih radikala pri čemu polimerni lanci rastu bez premještanja i prekida. Za rezultat se dobiju živući polimeri čiji krajevi lanaca imaju aktivne skupine koje mogu nastaviti polimerizaciju ukoliko se sustavu doda dodatni monomer. Polimerizacija živućih polimera slobodnim radikalima prikladnija je za ovu svrhu obzirom da je potrebna visoka reaktivnost, a i za ionsku polimerizaciju su daleko veći i stroži zahtjevi.

4.3.6. Samoobnavljanje nanočesticama

Zadnja, ali ne i najmanje važna metoda samoobnavljanja tek je u nastajanju. Ona uključuje upotrebu nanočestica kako bi se u polimernim materijalima obnovila oštećenja i pukotine. Ova metoda se razlikuje po tome što ne uključuje pucanje i ponovno spajanje polimernih lanaca kao što je to uobičajeno za proces samoobnavljanja, već koristi dispergirane faze čestica kako bi se popunile pukotine i oštećenja odmah nakon njihove pojave.

Kako bi se pokazalo i dokazalo djelovanje nanočestica na samoobnavljanje polimera korištena je računalna simulacija. Ona je pokazala da dodavanje nanočestica u slojeve višeslojnih kompozita daje samoobnavljajući sustav. Ova vrsta polimer-nanočestica kompozita aktivno reagira na oštećenja i sposobna je „liječiti“ sama sebe više puta, sve dok nanočestice ostaju prisutne u materijalu.

4.4. Samoobnavljanje duromera

Sve veća potreba za uporabom duromera u konstrukcijske svrhe potaknula je na istraživanje samoobnovljivih duromernih materijala. Konstrukcijske svrhe općenito zahtijevaju krute materijale s toplinskom stabilnošću koju većina plastomera ne posjeduje. Krutost i toplinska stabilnost duromera proizlaze iz njihove umrežene strukture, što znači da oni ne posjeduju mobilnost lanaca koja kod plastomera pruža mogućnost samoizlječenja. Kao rezultat različite strukture i kemije plastomera i duromera razvoj samoobnovljivih duromera tekao je potpuno različitim tokom. Najčešći pristupi za autonomno samoobnavljanje duromernih materijala uključuju ugradnju samoobnavljajućih agensa duž krhkih žilica prije dodavanja žilica u polimernu matricu. Ove žilice pucaju pri opterećenju polimera, otpuštajući nisko viskozne, samoobnavljajuće agense na oštećenim područjima za naknadno stvrdnjavanje i popunjavanje mikropukotina. Točan pristup samoobnavljanju ovisi o prirodi nastanka i položaju oštećenja, vrsti samoobnovljive smole te o utjecaju radnog okruženja.

4.4.1. Samoobnavljanje pomoću šupljih vlakana

Ovaj mehanizam temelji se na otpuštanju obnavljajućih kemikalija pohranjenih u šupljim vlaknima kako bi popravili nastalu štetu. Ovaj koncept se u početku primjenjivao na cementnim materijalima, kako bi se pružila mogućnost mijenjanja propusnosti cementne matrice, obnovile pukotine, spriječila korozija te je služio kao senzor za sanacijske postupke. Naknadnim saznanjima, izvedivost ovog pristupa proširena je i na polimerne materijale.

4.4.2. Samoobnavljanje uz pomoć mikrokapsula

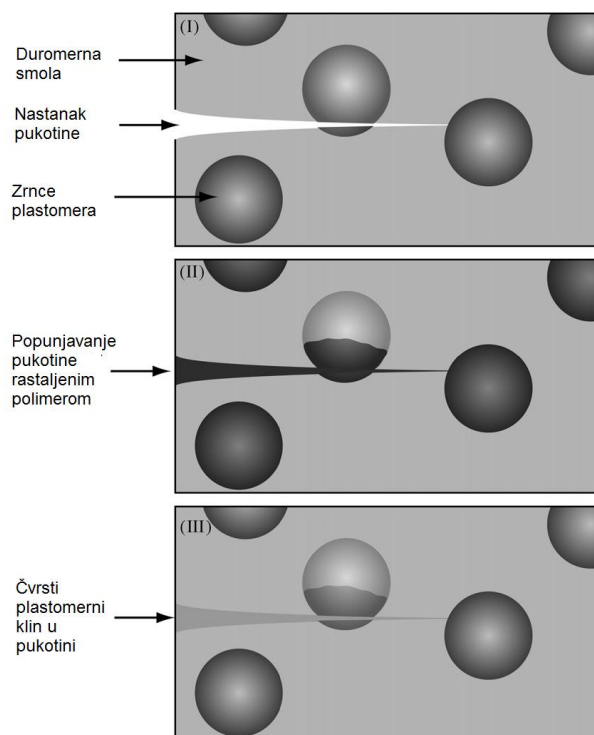
Ovaj pristup je daleko najviše proučavan koncept samoobnavljanja posljednjih nekoliko godina. Koncept radi na temelju ugradnje mikrokapsula za „liječenje“ i raspršenog katalizatora unutar matrice polimera. Nakon nastanka pukotina u polimernom materijalu, mikrokapsule pucaju što rezultira otpuštanjem sredstava za obnavljanje unutar pukotine polimera. Naknadna kemijska reakcija između sredstva za obnavljanje i ugrađenog katalizatora „liječi“ materijal te sprečava daljnji rast pukotina.

4.4.3. Toplinski reverzibilni umreženi polimeri

Kroz toplinski reverzibilne kovalentne veze pruža se mogućnost samoobnavljanja unutarnjih pukotina umreženih polimera. Mehanička svojstva ovog tipa polimera usporediva su s onima epoksidnih smola (npr. visoka čvrstoća, mogućnost orijentiranosti vlakana, konstrukcijska prilagodljivost i sl.) koje se najčešće koriste kod vlaknima ojačanih kompozita, stoga se ova vrsta polimera može primijeniti u konstrukcijske svrhe. Prednost upotrebe toplinsko reverzibilnog umrežavanja za zacjeljivanje je to što nije potrebna žilica sa sredstvom za obnavljanje, niti katalizator u polimernoj matrici. Međutim, potrebna je dodatna toplina kako bi se iniciralo zacjeljivanje, pa se postavlja pitanje mogu li se ti materijali klasificirati kao oni s autonomnim obnavljanjem.

4.4.4. Dodavanje plastomernih aditiva

Dodavanje plastomernih aditiva polimeru umjesto toplinsko reverzibilnog umrežavanja omogućuje da izvorna duromerna matrica ostane nepromijenjena. Pri tome rastaljeno plastomerno punilo koje ponovo povezuje pukotine nakon hlađenja postiže čvrstoću čvrstog stanja prije popunjavanja pukotine.



Slika 4.3. Koncept mehanizma oporavka dodavanjem plastomernih zrnaca [4]

Slika 4.3. prikazuje postupak dodavanja plastomera unutar nastalog oštećenja na duromernom materijalu. Plastomer se dodaju u pukotinu u rastaljenom stanju te se nakon nekog vremena pretvara u čvrsti plastomerni klin koji sprečava daljnje širenje pukotine.

4.4.5. Preraspodjela lanaca

I zacjeljivanje duromera također se može postići preraspodjelom polimernih lanaca pri sobnoj ili pri povišenoj temperaturi. Postoji sličnost s metodom molekularne interdifuzije kod plastomernih materijala. Preraspodjela lanaca koja se odvija pri sobnoj temperaturi zacjeljuje pukotine i ogrebotine putem interdifuzije pokretljivih bočnih skupina ili klizanjem lanaca u polimernu mrežu. Ova dva načina zacjeljivanja pri sobnoj temperaturi eliminiraju potrebu za ciklusima zagrijavanja tijekom obnavljanja koji su potrebni u metodama dodavanja plastomera ili toplinsko reverzibilnog umrežavanja što im je velika prednost.

4.4.6. *Obnavljanje pomoću metalnih iona*

Metalni ioni posreduju u obnavljanju slabo umreženih hidrofilnih polimernih gelova. Ova metoda uključuje preraspodjelu unutar mreža (slično postupku u prethodnom odjeljku), no ova promjena se događa uslijed apsorpiranja metalnih iona iz vodene otopine nakon čega se oni ugrađuju u hidrogel. Ovaj postupak obnavljanja hidrogelova se razlikuje od prije objašnjenih postupaka po tome što „izliječeni“ materijal ima potpuno drugačiju strukturu i svojstva od „neizliječenog“ materijala, što usporedbu ova dva sustava čini otežanom.

4.4.7. *Ostali pristupi*

Tijekom proučavanja samoobnavljajućih duromera razvijeno je još nekoliko načina zacjeljivanja, kao što su primjerice uporaba slitina koje imaju sposobnost pamćenja oblika, dodataka za pasivizaciju ili matrica koje upijaju vodu. Ovi postupci se mogu odvojiti od prethodno opisanih obzirom da se kod njih ne obnavljaju greške u strukturi, već se otkrivaju i bilježe ostala svojstva kao što su glatkoća površine ili permeabilnost. Obzirom da se ovi pristupi baziraju na ne-strukturalna obnavljanja teško ih je usporediti s tradicionalnim pristupima samoobnavljanja.

4.4.7.1. *Samoobnavljanje materijalima koji pamte oblik*

Postupak se temelji na zagrijavanju udubljene ili ogrebane površine na temperaturu od približno 150 °C pri čemu se ona ravna ukoliko se radi o udubljenju, ili zacjeljuju ogrebotine ukoliko je došlo do oštećenja površine. Nakon vraćanja u „memorirano“ stanje materijal se hladi. Iako je u većini primjera opisana primjena ove metode na leguru nikla i titana, može se primijeniti i na polimere koji imaju sposobnost upamtiti oblik. Nedostaci su to što je zagrijavanje površine nužno kako bi ona „ozdravila“, a i to što je ovim postupkom moguć popravak samo površinskih ogrebotina.

4.4.7.2. Samoobnavljanje bubrenjem materijala

Materijal se obnavlja uz pomoć višeslojnog kabela. Središnji dio je vodič kroz koji prolazi voda, a on je okružen materijalom koji ima mogućnost upijanja vode. Kada se vodič ošteti omotač, koji upija vodu, širi se i ispunjava bilo koju prisutnu šupljinu, rupicu ili pukotinu, tj. služi za brtvljenje oštećenja na kabeu.

4.4.7.3. Samoobnavljanje putem pasivizacije

Kada je polimer izložen ekstremnim uvjetima, dodaci za pasivizaciju (npr. silikati), omogućuju stvaranje jednoličnog anorganskog zaštitnog sloja koji usporava agresivno djelovanje iz okoliša.

5. EKSPERIMENTALNI DIO RADA

Do kraja rada nastojat će se što bolje opisati postupak ispitivanja kopolimera etilena i metakrilatne kiseline, trgovačkog naziva Surlyn[®] 8940, proizvođača DuPont[™]. U nastavku će biti rečeno nešto više o samom materijalu, pripremi postupka i o njegovom provođenju, a na kraju će biti prikazani dobiveni rezultati.

5.1. Surlyn[®] 8940

DuPont[™] Surlyn[®] 8940 termoplastična smola napredni je kopolimer etilen/metakrilne kiseline (E/MAA), u kojem se MAA kiselinska grupa djelomično neutralizira natrijevim ionima. Iznos MAA i razine neutralizacije optimiraju se kako bi se dobila izuzetna prozirnost i visoka krutost. Surlyn[®] 8940 može se preraditi injekcijskim prešanjem, a ekstruzijom se može oblikovati u različite folije i oblike. [5]

Materijal je iz skupine intrinzičnih samoobnavljajućih polimera, a da bi došlo do samoobnavljanja, potrebno je unijeti energiju u materijal, što je moguće uz pomoć udara, pri čemu se razvija toplina. [4]

Ukoliko nakon obrade materijala ostanu uključine ili nečistoće preporuča ih se ukloniti polietilenskom smolom, po mogućnosti s manjim protokom taljenja nego što ju ima Surlyn u upotrebi. [6]

Ovaj materijal ujedinjuje mnoga svojstva kopolimera na bazi etilena, kao što su kemijska otpornost, temperaturni interval taljenja, gustoća i osnovne karakteristike obrade. Međutim, izvedba Surlyn[®]-a 8940 poboljšana je u sljedećim karakteristikama:

- udarna žilavost pri niskim temperaturama
- otpornost na habanje
- kemijska otpornost
- prozirnost [7]

U naredne dvije tablice prikazane su karakteristike i tipična svojstva materijala koja propisuje proizvođač.

Tablica 5.1. Karakteristike/prednosti Surlyn®-a 8940 [6]

Karakteristika	Vrijednost	Norma
Temperatura krhkosti	(-106C)	ASTM D746
Otpornost na trošenje	370 NBS Index	ASTM D1630
Savojni modul elastičnosti (23 °C)	350 MPa	ASTM D790
Savojni modul elastičnosti (-20 °C)	717 MPa	ASTM D790
Konačno istezanje (23 °C)	470%	ASTM D638 / ISO 572-2
Prekidna čvrstoća (23 °C)	33 MPa	ASTM D638 / ISO 572-2
Granica tečenja (23 °C)	15 MPa	ASTM D638
Tvrdoća (Shore D)	65	ASTM D2240 / ISO 868

Tablica 5.2. Tipična svojstva Surlyn®-a 8940 [6]

Fizička svojstva	Nominalna vrijednost	Norma
Gustoća	0,95 g/cm ³	ASTM D792 / ISO 1183
Protok taljevine (190 °C/2,16 kg)	2,8 g/10 min	ASTM D1238 / ISO 1133
Toplinska svojstva	Nominalna vrijednost	Norma
Talište	94 °C (201°F)	ASTM D3418 / ISO 3146
Ledište	59 °C (138°F)	ASTM D3418 / ISO 3146
Točka mekšanja	63 °C (145°F)	ASTM D1525 / ISO 306

Surlyn® 8940 obično se obrađuje pri temperaturama taljenja u rasponu od 185 °C do 285 °C, što je ujedno i njegova maksimalna temperatura obrade. Potrebnu temperaturu obrade obično će odrediti korištena oprema, stanje površine ili jedan od polimera u koekstruziji ili koinjekciji. Konstrukcijski materijali koji se koriste pri obradi ove smole trebali bi biti otporni na koroziju. Nehrdajući čelici tipova 316, 15-5PH i 17-4PH su izvrsni obzirom na kvalitetu oplata od kroma ili nikla, posebno ukoliko imaju dupleks kromiranu oplatu, dok s druge strane ugljični čelici ne zadovoljavaju. Nehrdajući čelik s kromiranom oplatom pruža najbolju zaštitu od korozije te jednostavnost čišćenja i održavanja. [6]

5.2. Izrada ploča i rezanje epruveta

Prije početka ispitivanja svojstava navedenog materijala najprije je bilo potrebno izraditi ploče iz kojih su se kasnije izrezivale epruvete. Postupak izrade ploča isprva se odvijao na etažnoj preši tipa PHPVEH 100, proizvođača Belišće iz 1986. godine.



Slika 5.1. Etažna preša tipa PHPVEH 100, Belišće

Postupak izrade započinje stavljanjem granulata Surlyn®-a 8940 u kalup (Slika 5.2.). Kalup se sastoji od tri komponente, čeličnog okvira te dvije čelične ploče koje drže granulatu unutar okvira. Dimenzije kalupa su 157x128x4 mm.



Slika 5.2. Stavljanje granulata u kalup

Nakon stavljanja granulata u kalup, kalup se bez gornje ploče stavlja na donju ploču preše koja je prije ugrijava na $\approx 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ te se ploča podiže tik do gornje ploče (gornjeg grijača). Udaljenost između kalupa s granulama i gornjeg grijača bila je tolika da ne dođe do dodira između njih. Kalup s granulama tako je stajao 10 minuta između dvije grijaće ploče kako bi granule omekšale i počele se taliti. Nakon što su granule omekšale kalup se pokriva gornjom pločom te se sasvim približava gornjoj ploči preše. Poslije 2 minute opet se razdvoje grijaće ploče preše kako bi višak zraka i ostalih prisutnih

plinova izašao iz kalupa. Nakon ovog koraka ploče su ponovno stisnute i tlak se postupno povećavao do 60 bara. Pri tom tlaku ploče su bile stisnute 11 minuta. Nakon toga ploče su razdvojene, kalup je izvađen te je hlađen u vodi. Hlađenje u vodi prikazano je na slici 5.3.



Slika 5.3. Hlađenje kalupa u vodi

Razdvajanje ploča kalupa slijedi tek nakon što je kalup u potpunosti ohlađen. Rastaljeni granulat se zalijepio za kalup i bilo ga je teško odvojiti. Kada su čelične ploče razdvojene i kada je dobivena polimerna ploča odvojena od okvira ustanovljeno je da kvaliteta ne zadovoljava. Polimerna ploča ostala je prepuna mjehurića koji su vidljivi golim okom (Slika 5.4.)



Slika 5.4. Polimerna ploča dobivena prešanjem

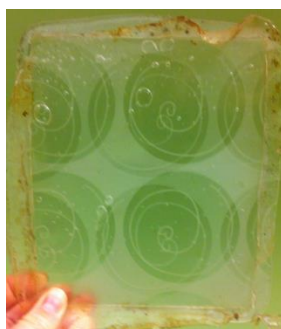
Obzirom da kvaliteta ploče dobivene prešanjem ne zadovoljava i obzirom da je u tijeku rada došlo do kvara preše nužno je bilo promijeniti postupak izrade ploča.

Za daljni rad korištena je peć. Kako bi spriječili lijepljenje granulata za čelične ploče kalupa, između okvira i svake od ploča stavljena je silikonska podloga proizvođača IKEA, izvorno namijenjena za pečenje u kućanstvu. Podloga je prikazana slikom 5.5.



Slika 5.5. Silikonska podloga

U tako pripremljen kalup stavljeno je oko 74 g granulata prethodno držanog u termostatu pri temperaturi od 50 °C kako bi se reducirala vlaga. Ovako pripremljen kalup stavljen je u peć dok se granule nisu rastalile. Potom je kalup poklopljen gornjom pločom kalupa koji je dodatno opterećen utezima mase 20 kg kako bi se istisnuli zaostali mjehurići zraka i vlage. Temperatura u peći iznosila je 230 °C, a vrijeme držanja kalupa u peći 10 minuta. Poslije 10 minuta kalup je bio izvađen iz peći te je bio hlađen kompresorom, tj. zrakom. Ohlađen kalup zatim je otvoren, s njega je skinuta silikonska podloga (lako se odvaja) te je ploča odvojena od okvira. Ploče dobivene na ovakav način u velikoj su mjeri kvalitetnije nego one dobivene prešanjem. Pojava mjehurića je znatno smanjena i prozirnost ploče je očigledno izraženija. Zbog razlike u hrapavosti površine silikonske podloge dobivena ploča je na nekim dijelovima mutna. Izgled ploče izrađene u peći prikazuje slika 5.6.



Slika 5.6. Polimerna ploča izrađena taljenjem u peći

Ovim postupkom izrađeno je 5 ploča koje su bile potom prostrijeljene metcima (poglavlje 5.3) te su iz njih izrezane epruvete s tragom od metka u sredini. Epruvete su isprva bile rezane ručnom pilom (slika 5.7.). Kako bi rezanje bilo olakšano, kao sredstvo za hlađenje i podmazivanje, SHIP, korišten je sapun. Rezanje ručnom pilom nije se pokazalo uspješnim jer je materijal odmah nakon prolaza pilom, uslijed razvijanja

topline zbog trenja, zacjeljivao.



Slika 5.7. Rezanje epruveta ručnom pilom

Iz navedenih razloga rezanje ručnom pilom zamijenjeno je rezanjem kružnom pilom. Zahvaljujući debljini kružne pile od 4 mm materijal iza rezne fronte nije bio u dodiru te nije došlo do spajanja ploha. Izrezane su po dvije epruvete iz svake polimerne ploče, jedna epruveta je sadržavala samoobnovljenu rupu od metka dok je druga epruveta bila bez oštećenja. Slika 5.8 prikazuje par epruveta izrezanih iz ploče broj 2. Izbor mjesta iz kojih će se izrezivati epruvete uvjetovan je položajem traga metka uz nastojanje da se izbjegnu mjesta s mjestimično nastalim mjehurićima.



Slika 5.8. Par izrezanih epruveta

Zbog ograničenja uslijed dimenzija ploča i položaja prostrjeljenih mjesta nije bilo moguće pridržavati se u potpunosti norme HRN EN ISO 527, već je ona uzeta kao smjernica pri odluci o dimenzijama i brzini ispitivanja.

5.3. Balističko ispitivanje

Budući da je za početak samoobnavljanje potrebno unijeti energiju u materijal, pri čemu će se razviti toplina, ispitivanje udarom provedeno je prostrjeljivanjem izrađenih ploča. Balističko ispitivanje provedeno je u suradnji s Časničkom školom Hrvatskog vojnog učilišta.

Ploče su prostrjeljenje iz pištolja metcima Sellier&Bellot, kalibra 9 mm (poglavlje 5.4).

Pucalo se s udaljenosti od 10 metara.



Slika 5.9. Samoobnovljeno oštećenje nakon probijanja metkom

Svaka ploča prostrijeljena je jednom (slika 5.9.) i dio ploče na kojem je ostao trag od metka, izrezan je u epruvetu za ispitivanje.

5.4. Metci za prostrjeljivanje ploča

Pri balističkom ispitivanju korišteni su metci češkog proizvođača Sellier&Bellot, kalibra 9 mm. Masa čahure metka iznosi 8 grama. Korišteni metci prikazani su slikama 5.10. i 5.11.



Slika 5.10. Metci Sellier & Bellot, 9 mm LUGER

Sellier & Bellot 9x19 FMJ 8g



Slika 5.11. Metak Sellier & Bellot, 9 mm LUGER [8]

Iz slike 5.11. vidi se da se radi o zrnu ovalnog oblika s punom košuljicom (eng. *Full-jacketed bullet*), točnije, njegova jezgra je obložena metalnom košuljicom. Krutost konstrukcije zrno čini glatko penetrirajućim zbog čega prodor zrna ne razara tkivo/materijal kao što se, također, ni sam metak ne deformira pri udaranju u ciljani objekt. [9] Također se može vidjeti da ovakav metak ima šiljasti prednji dio čime se smanjuju zračne turbulencije na balističkoj putanji te je samim time poboljšan domet i preciznost.

5.5. Mikroskopiranje epruveta

Za mikroskopiranje epruveta korišten je polarizacijski mikroskop tipa BX51-P, proizvođača Olympus. Ovakav mikroskop istraživački je alat za utvrđivanje optičkih svojstava izotropnih i anizotropnih materijala, forenzičke analize te za proučavanje tankih filmova/polimera/kristala i stranih uključina i nečistoća. [10]



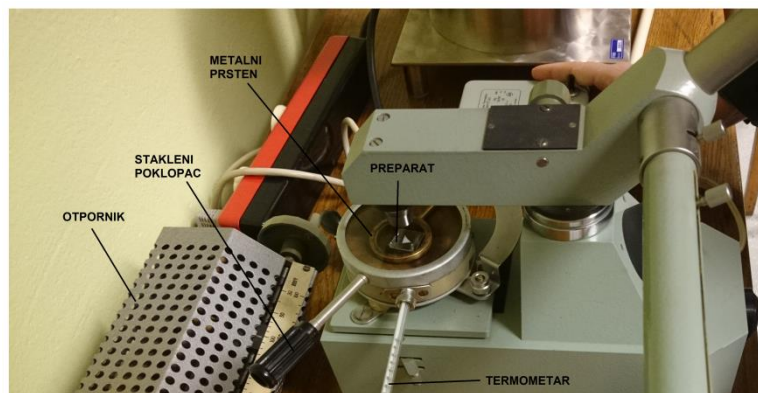
Slika 5.12. Polarizacijski mikroskop BX51-P [10]

Napredni model BX51-P pruža široko područje mikroskopiranja što mu je velika prednost. Uz to, za osvjetljenje koristi svijetle halogene žarulje 12V-100 W što omogućuje promatranje jasnih slika dobivenih polarizacijom [10]. Dobivene slike bilježe se kamerom te prebacuju u računalo.

Epruvete Surlyn[®]-a 8940 mikroskopirane su pod povećanjem od 100 puta. Slike dobivene mikroskopiranjem i njihova analiza prikazani su točkom 6.1.

5.6. Talište

Talište kopolimernog materijala se, ispitivalo polarizacijskim mikroskopom s grijaćom pločom. Mikroskop za određivanje tališta i njegove komponente prikazani su slikom 5.13.



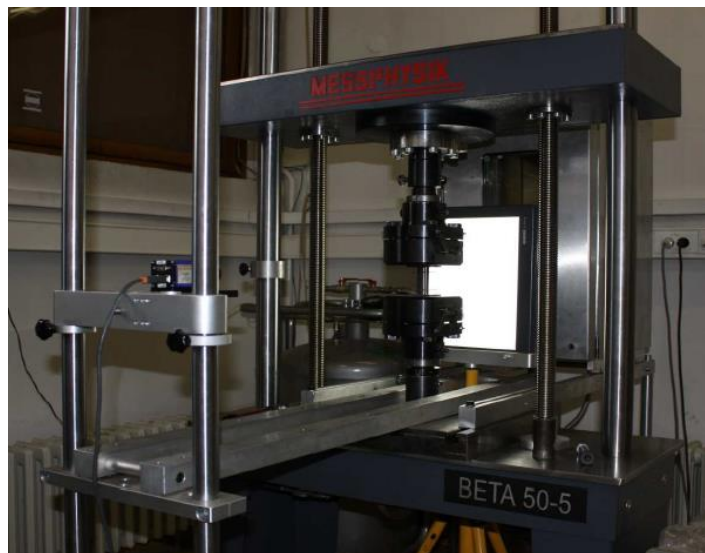
Slika 5.13. Polarizacijski mikroskop za određivanje tališta

Preko otpornika se zagrijava ploča na kojoj stoji preparat, uz maksimalnu temperaturu od 360 °C. Zagrijana ploča se prekriva staklenim poklopcem kako bi se umanjilo rasipanje topline. Unutar staklenog poklopca nalazi se metalni prsten pomoću kojeg se pomiče preparat tijekom mjerenja. Preparat je stavljen između dva pokrova stakalca te mora biti vrlo tankog sloja ($\approx 0,1$ mm) kako bi se polarizacijom dobila slika.

Pri samom izvođenju postupka, na okularu se na lijevom dijelu vidi temperaturna skala termometra, a desni dio prikazuje ponašanje materijala. Rezultati dobiveni ovim postupkom navedeni su točkom 6.2.

5.7. Kidalice [11]

Za ispitivanje rastezne čvrstoće materijala korištena je kidalica Messphysik Beta 50-5 s maksimalnom silom opterećenja od 50 kN prikazana slikom 5.14. Ova kidalica spada u uređaje za statičke pokuse. Dva vretena služe za pomak čeljusti kidalice. Svi potrebni podaci i parametri unose se i podešavaju u programskom sučelju kidalice. Tako se u sučelje mogu unijeti parametri poput brzine ispitivanja, poprečnog presjeka epruvete, vrste ispitivanja te temperature u prostoriji tokom ispitivanja.



Slika 5.14. Kidalica Messphysik Beta 50-5 s videoekstenzometrom [9]

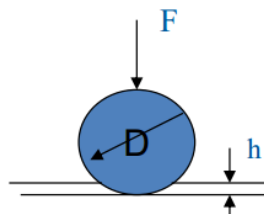
Prilikom jedno-osnih rasteznih pokusa na materijalima se, namještanjem mjernog uzorka u čeljusti i opterećivanjem pomoću kalibrirane mjerne doze, dobivaju naprezanja. Deformacije se mogu mjeriti videoekstenzometrom, mehaničkim ekstenzometrom ili pomakom na vretenu.

5.8. Mjerenje tvrdoće

Ispitana je samo tvrdoća materijala prije balističkog ispitivanja, budući da je površina otiska mala, pa bi za ovo ispitivanje trebalo napraviti veliki broj prostrjeljivanja.

Tvrdoća predstavlja otpornost materijala prema prodiranju nekog drugog, znatno tvrdjeg tijela. Ona se može definirati i kao pružanje otpora materijala prema plastičnoj deformaciji. Obzirom da je tvrdoća u vezi s nekim drugim mehaničkim svojstvima, pa i s rasteznom čvrstoćom, jedan je od najraširenijih postupaka na području ispitivanja mehaničkih svojstava, bez obzira što ne predstavlja fizikalno egzaktno definirano mehaničko svojstvo. Mjerenja su u pravilu jednostavna, a priprema ispitnog dijela nije zahtjevn.

Najčešća metoda za mjerenje tvrdoće je metoda utiskivanja kuglice. Ista je primjenjena i za mjerenje tvrdoće epruveta izrađenih od Surlyn[®]-a 8940. Postupak se bazira na utiskivanju kuglice u materijal nakon čega se mjeri dubina otiska kuglice (slika 5.15.).



Slika 5.15. Mjerenje tvrdoće [12]

Postupak mjerenja tvrdoće proveden je na tvrdomjeru s kuglicom promjera 5 mm (slika 5.16. a) i b)). Epruveta se stavlja na postolje koje se navojnim vretenom približi kuglici tvrdomjera. Nakon dovođenja kuglice i epruvete u zahvat obje kazaljke na mjernoj skali (točnosti 0,01 mm) moraju se namjestiti na poziciju „0“. Time se postiže predopterećenje. Glavno opterećenje su utezi postavljeni na čeličnu šipku na stražnjoj strani uređaja (slika 5.16. c)). Utezi se biraju prema dubini prodiranja kuglice koja mora iznositi između 0,15 mm i 0,35 mm. Ukoliko je izvan te vrijednosti treba dodati dodatni uteg ili staviti uteg manje težine. Kada su ovi uvjeti ispunjeni otpušta se glavno opterećenje ručicom na bočnoj strani. Istovremeno se uključuje mjerni sat te se nakon 10, 30 odnosno 60 sekundi očitava dubina prodiranja kuglice.



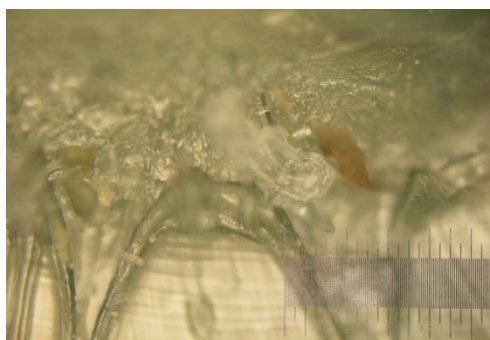
Slika 5.16. a) Tvrdomjer; b) kuglica; c) čelična šipka za utege

6. REZULTATI MJERENJA

Prethodnim poglavljem objašnjeni su načini mjerenja i korištena oprema, a u ovom će biti prikazani rezultati navedenih ispitivanja uz njihovu analizu i komentar.

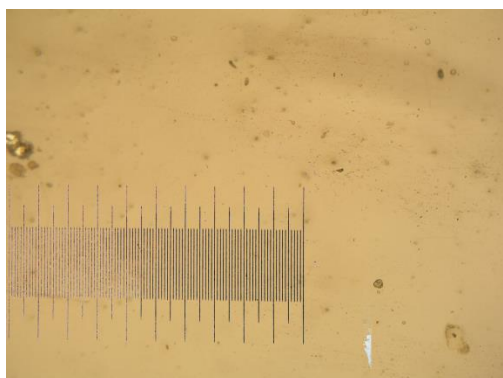
6.1. Rezultati mikroskopiranja

Svjetlosnim mikroskopom opisanim poglavljem 5.5. te fotoaparatom zabilježene su sljedeće fotografije:



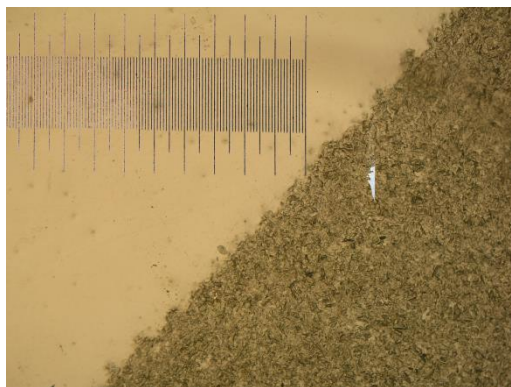
Slika 6.1. Mikroskopska snimka br. 1

Slika 6.1. prikazuje rubni dio materijala kroz koji je prošao metak. Može se zamijetiti kako je prolazak metka unio uključine (smeđa boja na slici) koje su ostale „zarobljene“ u materijalu i nakon samoobnavljanja.



Slika 6.2. Mikroskopska snimka br. 2

Na slici 6.2. jasno se mogu uočiti mjehurići zraka u materijalu. Važno je naglasiti da oni nisu uneseni prostrjeljivanjem, već su nastali pri samoj izradi polimernih ploča.



Slika 6.3. Mikroskopska snimka br. 3

Slika 6.3. prikazuje prijelaz s prozirnog područja na matirani dio epruvete. Uzrok razlici u prozirnosti je različita hrapavost površine silikonske podloge kojom je bio obložen kalup iznutra u postupku taljenja i prešanja u peći. Na području silikonske podloge koje je imalo glatku površinu epruveta je ostala prozirna, dok je područje s hrapavom površinom izazvalo matiranost dijela ploče, a time i izrezane epruvete. S obzirom da su epruvete debele nekoliko mm, utjecaj hrapavosti na mehanička svojstva je zanemariv.

Skale na slikama 6.1, 6.2 i 6.3 imaju podjelu od 0,01 mm.

6.2. Rezultati određivanja tališta

Talište je određeno opisanim postupkom propisanim normom HRN EN ISO 3146.

Dobiveni rezultati prikazani su tablicom 6.1.

Tablica 6.1. Rezultati određivanja tališta

Mjerenje br.	Interval taljenja °C	
	Komponenta 1	Komponenta 2
1	91-93	110-115
2	91-93	110-115

Rezultati mikroskopiranja kod polimernih materijala prikazuju se intervalom taljenja, budući da se taljenje ne odvija pri konstantnoj temperaturi. Posljedica je to heterogenosti, odnosno polidisperznosti makromolekulnih sustava. Sekundarne veze u materijalu ne pucaju pri istoj temperaturi. Obzirom da se radi o kopolimernom materijalu pojavljuju se dva tališta što je vidljivo u tablici 6.1.

6.3. Rezultati ispitivanja na kidalici

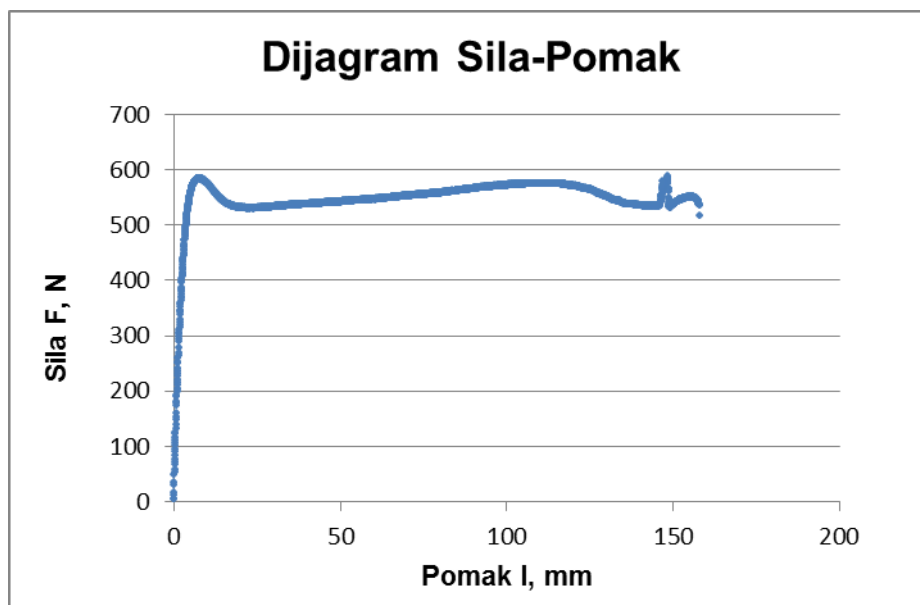
Mjerenje ovisnosti sile i produljenja provedeno je na kidalici, koja se nalazi u Laboratoriju za eksperimentalnu mehaniku, opisanoj točkom 5.7. Potrebno je naglasiti da u provedenom ispitivanju nije korišten ekstenzometar te da epruvete nisu bile označene, već se pratio pomak vretena.

Brzina ispitivanja iznosila je 50 mm/min.

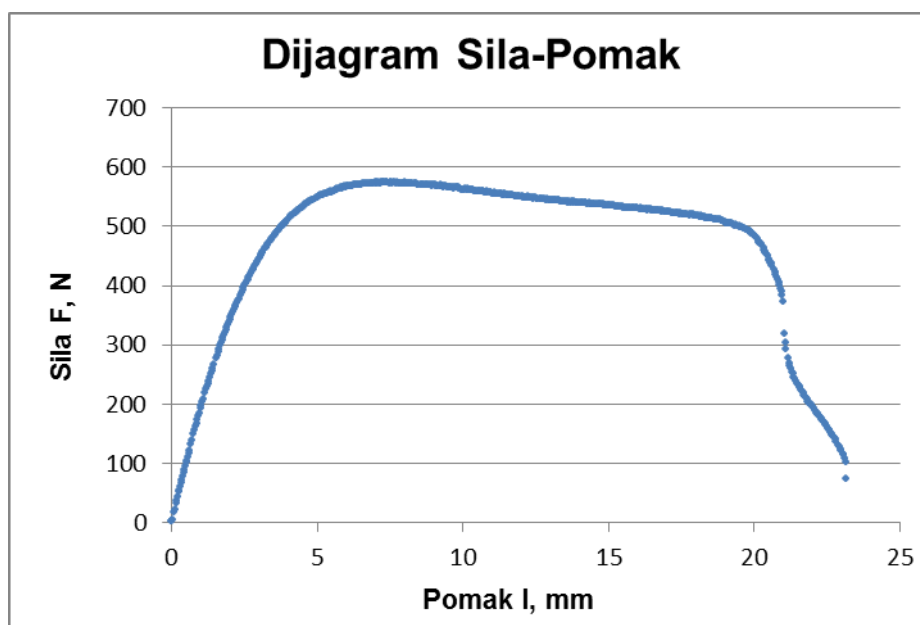
Rastezna čvrstoća osnovno je mehaničko svojstvo materijala koje pokazuje otpornost materijala na naprezanje. Ona predstavlja omjer maksimalne sile postignute pri rasteznom ispitivanju na kidalici (F_{max}) i ploštine početnog presjeka ispitnog uzorka ili epruvete ($A = b \cdot h$):

$$R_m = \frac{F_{max}}{b \cdot h}, [\text{MPa}] \quad (6.1.)$$

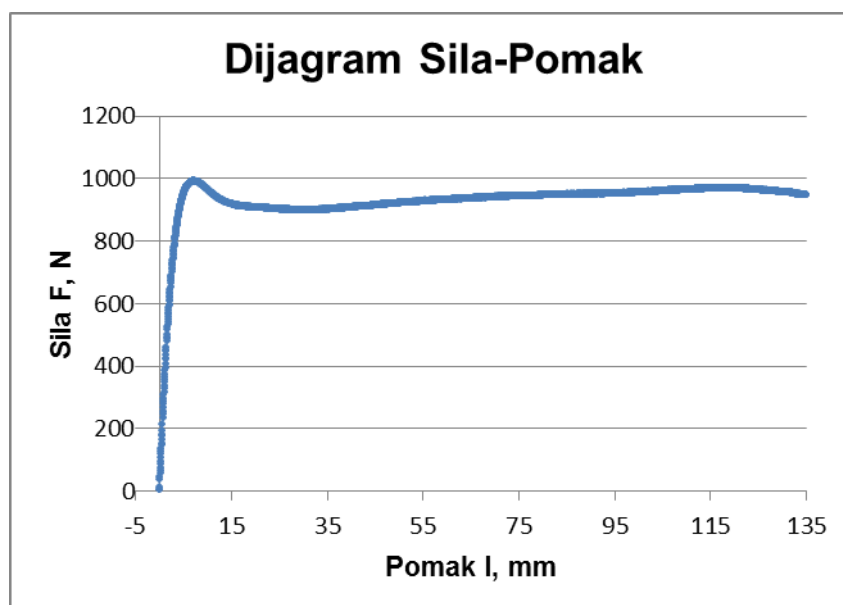
Širina epruvete b i debljina epruvete h izmjerene su prije postupka na kidalici, dok se maksimalna sila F_{max} očitava iz dijagrama sila-pomak.



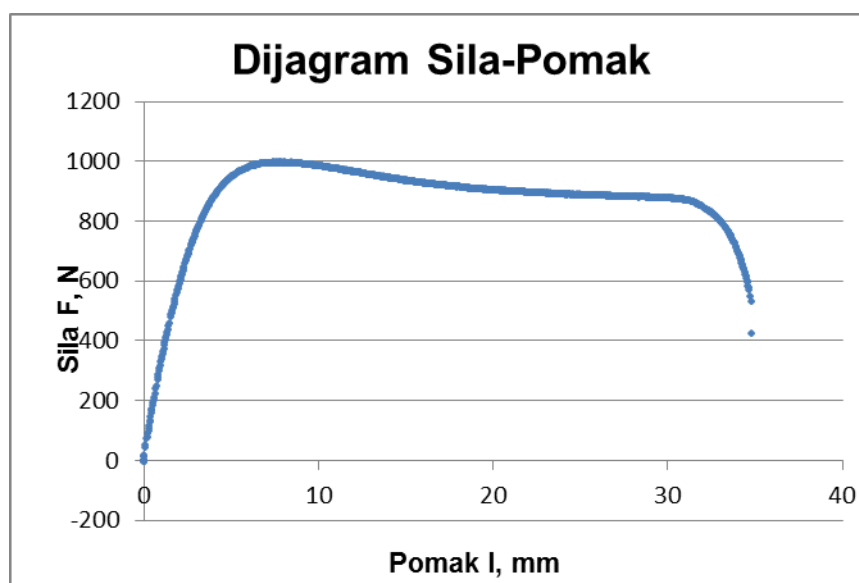
Slika 6.4. Dijagram Sila-Pomak za epruvetu prije balističkog testa izrezanu iz ploče br. 1



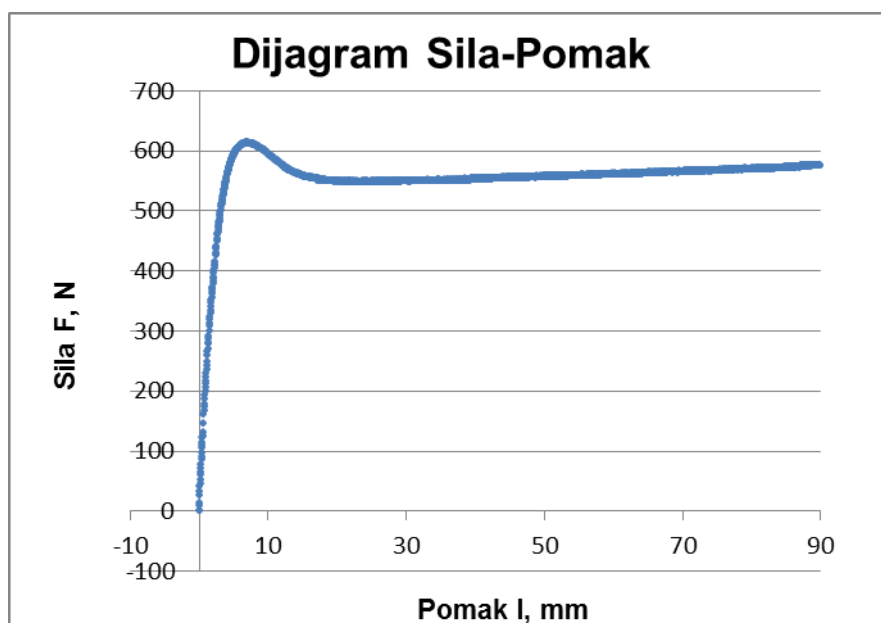
Slika 6.5. Dijagram Sila-Pomak za epruvetu nakon balističkog testa izrezanu iz ploče br. 1



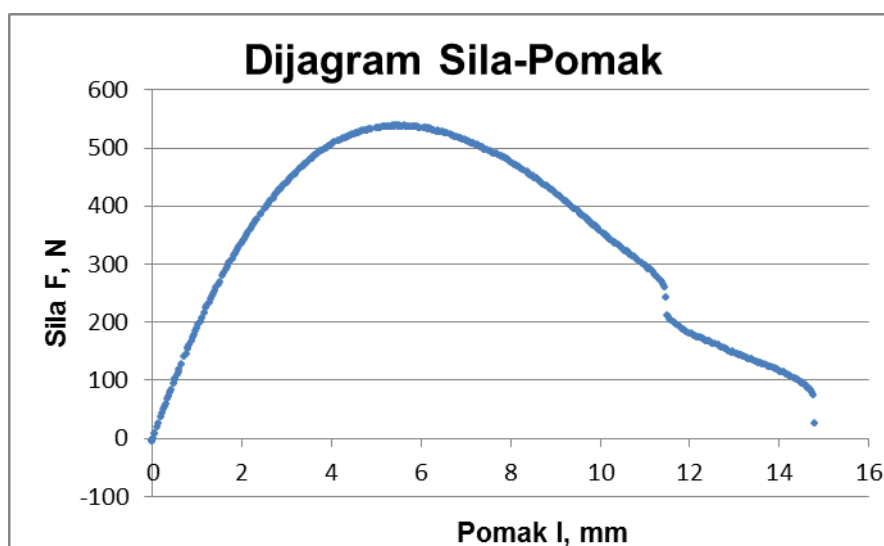
Slika 6.6. Dijagram Sila-Pomak za epruvetu prije balističkog testa izrezanu iz ploče br. 2



Slika 6.7. Dijagram Sila-Pomak za epruvetu nakon balističkog testa izrezanu iz ploče br. 2



Slika 6.8. Dijagram Sila-Pomak za epruvetu prije balističkog testa izrezanu iz ploče br. 3



Slika 6.9. Dijagram Sila-Pomak za epruvetu nakon balističkog testa izrezanu iz ploče br. 3

Na temelju mjerenja sile i produljenja, a uz pomoć dimenzija poprečnog presjeka na sredini epruvete, računa se naprezanje i istežanje, a kao značajke materijala izdvojene su vrijednosti rastezne čvrstoće, konačnog istežanja te na kraju modul elastičnosti i istežljivost.

Usprkos tome što ploče iz kojih su izrezane epruvete nisu iste debljine, iz slika 6.4 do 6.9 vidljiv je ponovljiv uzorak ponašanja. Dijagrami prije balističkog testa međusobno su

slični, dok dijagrami nakon testa imaju signifikantnih sličnosti, ali kako nije bilo moguće napraviti identična oštećenja pri balističkom ispitivanju, izrezane epruvete se ponašaju različito, naročito u plastičnom području.

Na slici 6.4. u dijagramu sila-pomak za epruvetu 1 prije balističkog testa vidi se nagli skok sile. Skok je nastao zbog naknadnog ručnog pritezanja epruvete u čeljustima tijekom ispitivanja kako ona ne bi skliznula iz čeljusti. Isto pritezanje, pa tako i nagli skok dogodio se pri ispitivanju svih epruveta bez oštećenja nastalih prolaskom metka, no obzirom da skokovi nisu uzrokovani nepravilnostima materijala već su izazvani vanjskim faktorom nije ih potrebno prikazati. Epruvete sa samoobnovljenom rupom od prolaska metka imaju značajno manju istezljivost, pa se debljina pri razvlačenju nije toliko mijenjala i nije bilo potrebno naknadno zatezati čeljusti.

Tablica 6.2. Rezultati mjerenja i izračunate vrijednosti rastezne čvrstoće

Red. br. epruvete	Opis epruvete	b [mm]	h [mm]	F _{max} [N]	R _m [MPa]
1.	prije balističkog ispitivanja	15,9	2,1	580	17,4
	nakon balističkog ispitivanja	15	2,3	580	16,8
2.	prije balističkog ispitivanja	15,1	3,7	1000	17,9
	nakon balističkog ispitivanja	15	3,6	1000	18,5
3.	prije balističkog ispitivanja	15,8	2,2	610	17,5
	nakon balističkog ispitivanja	14,8	2,5	540	14,6
4.	prije balističkog ispitivanja	15,5	3,4	1300	24,7
	nakon balističkog ispitivanja	14,5	3,3	720	15
5.	prije balističkog ispitivanja	15,3	4,9	1320	17,6
	nakon balističkog ispitivanja	15	4,6	350	5,1

Iz tablice 6.2 vidi se da vrijednost rastezne čvrstoće za epruvetu br. 5 nakon balističkog ispitivanja znatno odskače od ostalih stoga se taj podatak ne uzima u obzir.

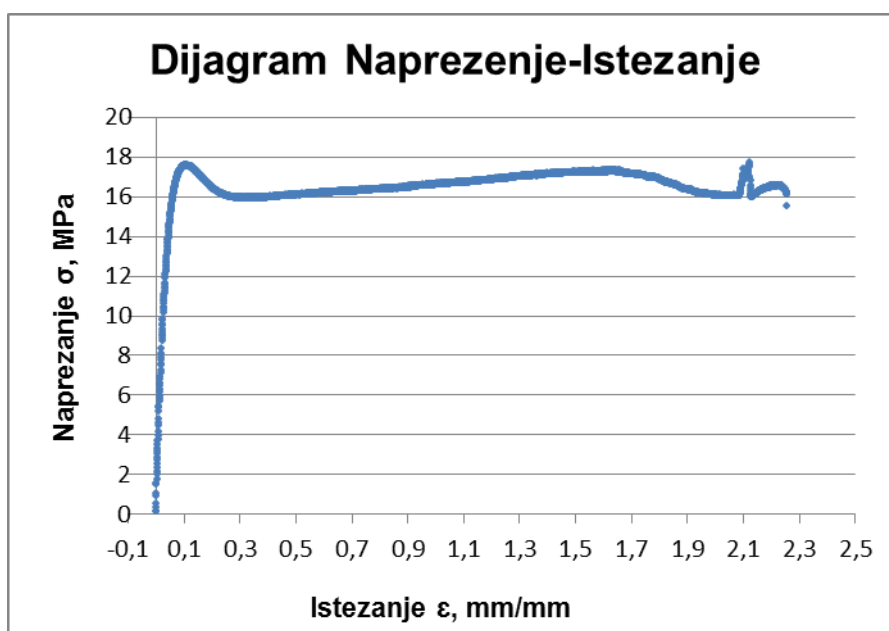
Dijagram naprezanja prikazuje međusobnu ovisnost σ -rasteznog naprezanja i ε -relativnog produljenja. U materijalu koji je opterećen silom F nastaju naprezanja σ koja uzrokuju njegovo rastezanje. Naprezanje σ je omjer sile F i ploštine A presjeka epruvete:

$$\sigma = \frac{F}{A} = \frac{F}{b \cdot h}, [\text{MPa}] \quad (6.2)$$

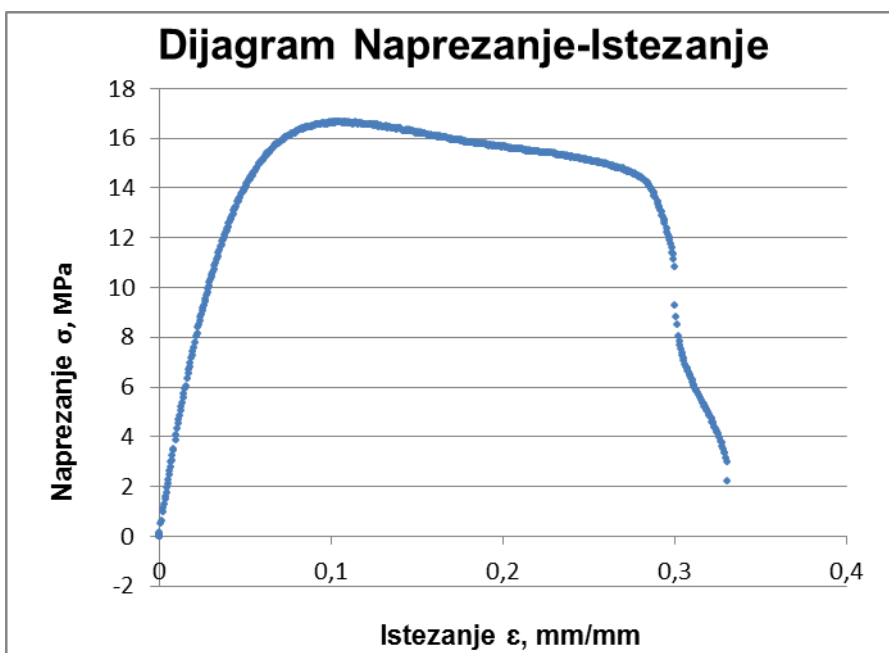
Zbog djelovanja sile F epruveta će se od početne duljina l_0 rastegnuti na l . Tako je produljenje epruvete:

$$\varepsilon = \frac{l-l_0}{l_0}, [\text{mm/mm}] \quad (6.3.)$$

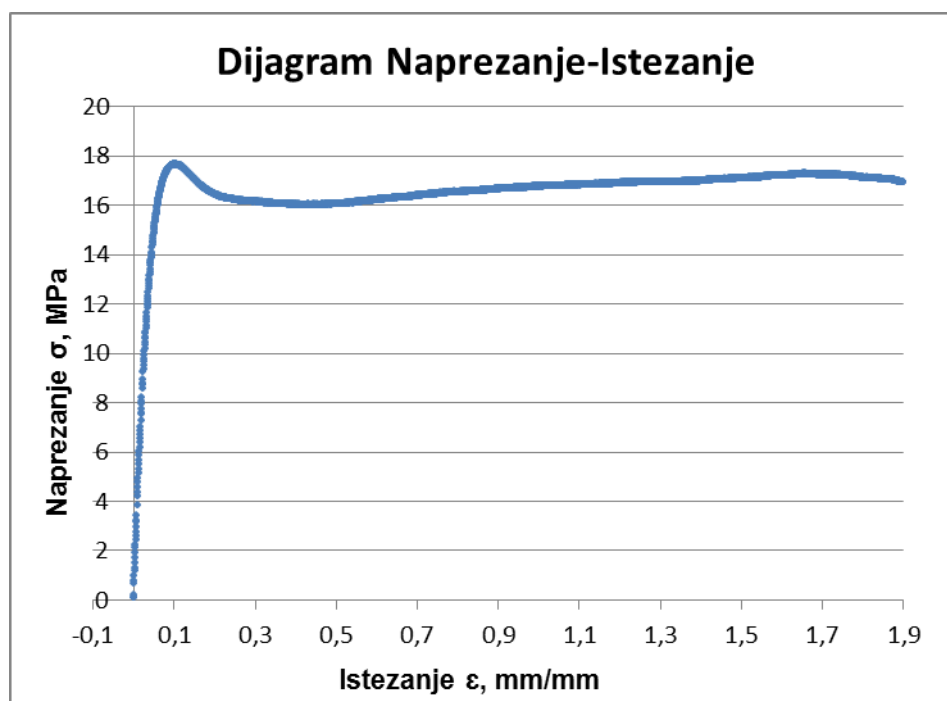
Dijagrami naprezanja potrebni su, jer daju karakteristike materijala, jer za razliku od rezultata prikazanih u dijagramima sila-produljenje uzimaju u obzir dimenzije ispitnih tijela. Osim čvrstoće i istežljivosti iz dijagrama se može očitati i vrlo važna karakteristika materijala, modul elastičnosti, E za ispitivani materijal. Modul elastičnosti mjera je krutosti materijala.



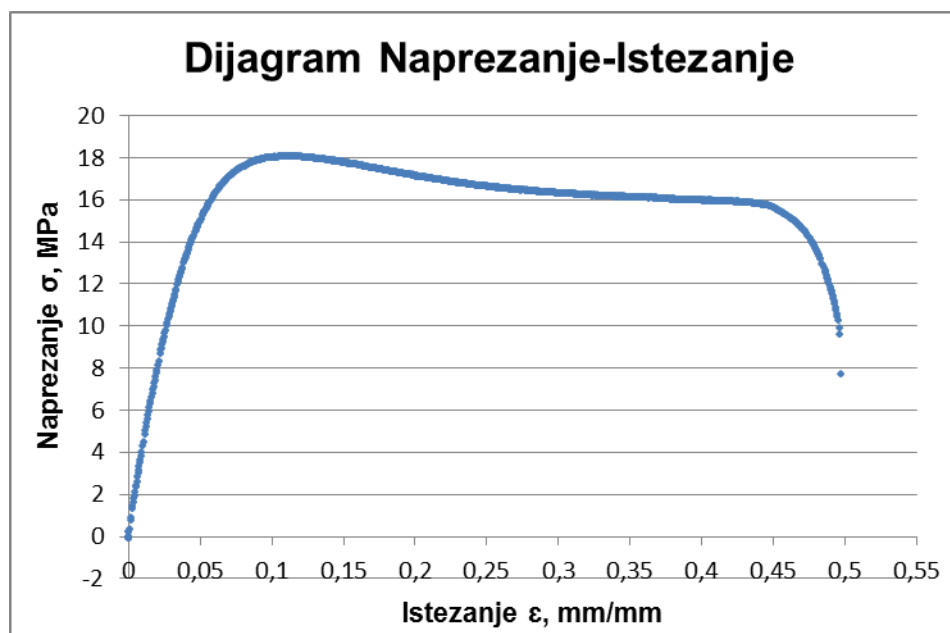
Slika 6.10. Dijagram Naprezenje-Istezanje za epruvetu prije balističkog testa izrezanu iz ploče br. 1



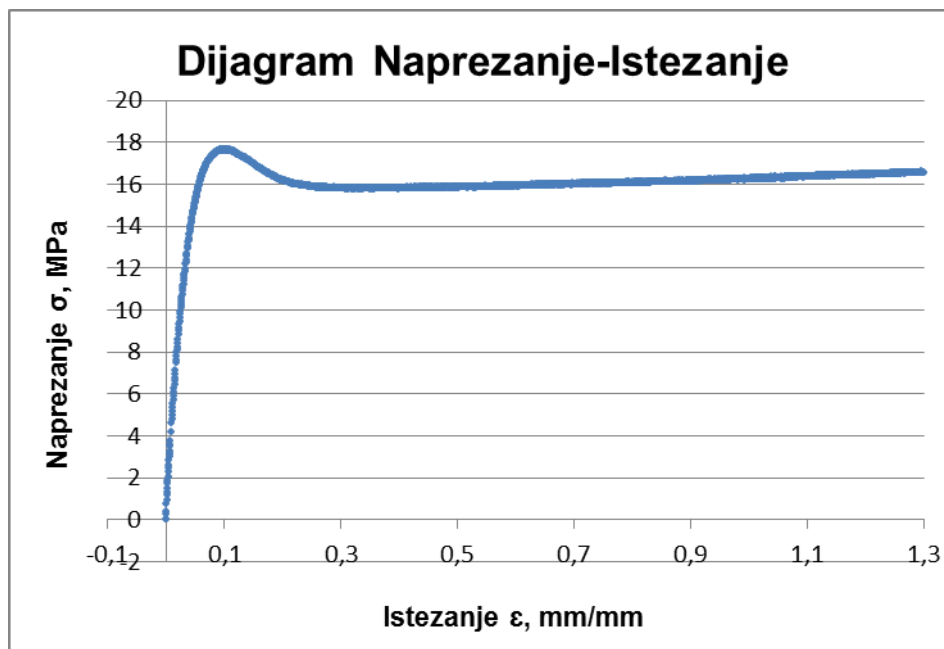
Slika 6.11. Dijagram Naprezenje-Istezanje za epruvetu nakon balističkog testa izrezanu iz ploče br. 1



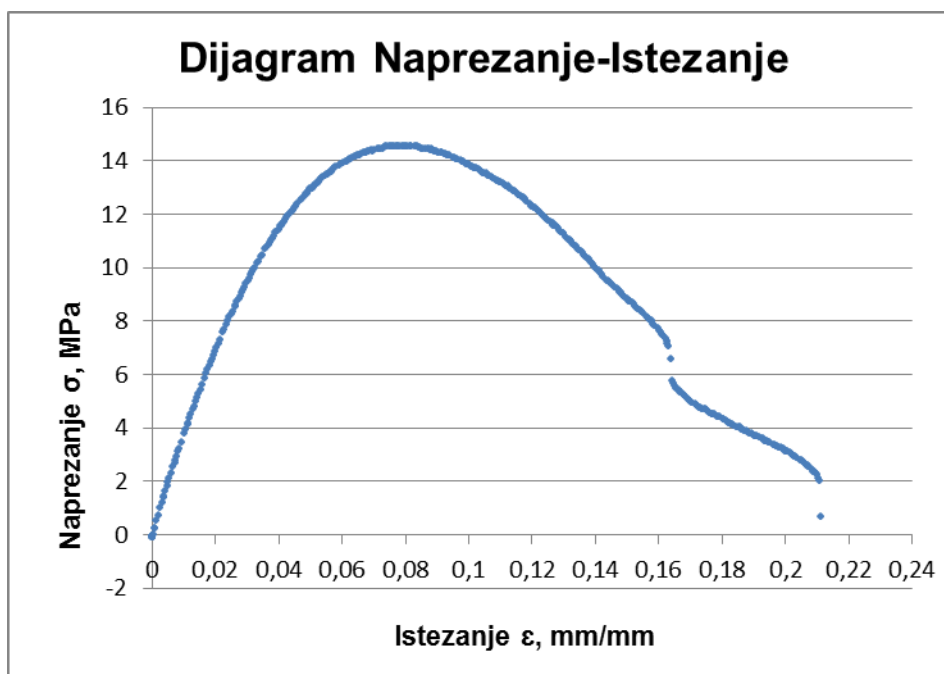
Slika 6.12. Dijagram Naprezanje-Istezanje za epruvetu prije balističkog testa izrezanu iz ploče br. 2



Slika 6.13. Dijagram Naprezanje-Istezanje za epruvetu nakon balističkog testa izrezanu iz ploče br. 2



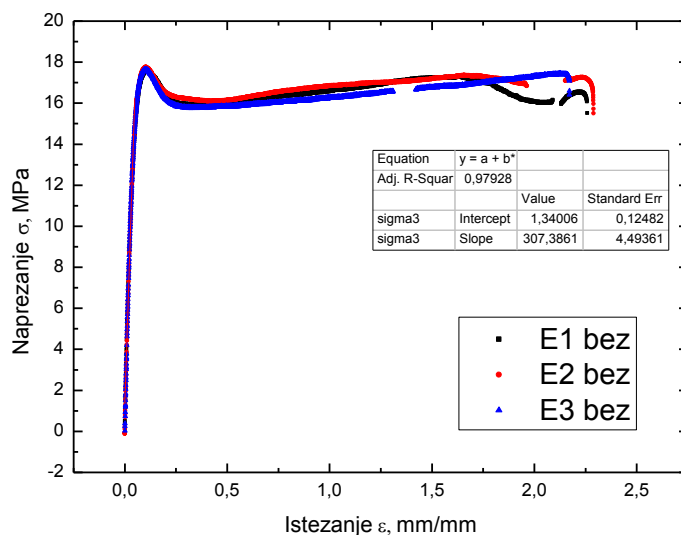
Slika 6.14. Dijagram Naprezanje-Istezanje za epruvetu prije balističkog testa izrezanu iz ploče br. 3



Slika 6.15. Dijagram Naprezanje-Istezanje za epruvetu nakon balističkog testa izrezanu iz ploče br. 3

Dijagrami naprezanje-istezanje i sila-produljenje matematički su slični, odnosno vrijednosti naprezanja i sile, kao i istezanja i produljenja su povezane konstantom (izraz 6.2 i 6.3). Stoga je izgled krivulja identičan pa se nagli porast sile za epruvete bez samoobnovljenog oštećenja od prolaska metka, nastao zbog naknadnog pritezanja

čeljusti, vidi i u dijagramima naprezanje-istezanje. To je prikazano slikom 6.10. Na ostalim dijagramima nisu prikazani skokovi iz istog razloga iz kojeg nisu ni prikazanu skokovi sile. Valja napomenuti da međusobna usporedba dijagrama sila-produljenje nije moguća, budući da se dimenzije poprečnih presjeka epruveta razlikuju. Na slikama 6.16 i 6.17 prikazane su usporedbe epruveta u dijagramima naprezanje-istezanje gdje su vrijednosti sile i produljenja svedene na odgovarajuće dimenzije.



Slika 6.16. Dijagram Naprezanje-Istezanje za sve epruvete prije balističkog testa

Na slici 6.16. prikazana su sva mjerenja svojstava materijala prije balističkog testa. Kao što je napisano u opisu eksperimenta epruvete su izrezane na način da se zahvati minimalni broj mjehurića u materijalu. Time nije uvijek bilo moguće zadržati isti smjer izrezivanja. Ujednačene krivulje pokazuju da priprema ploča nije narušila izotropnost materijala. U elastičnom području krivulje se gotovo potpuno preklapaju, što znači da je krutost materijala izražena kroz koeficijent smjera pravca u približno linearnom području, odnosno modul elastičnosti, ujednačen. Koeficijenti smjera pravca su približno 310 MPa. Kod ovog polimernog materijala izražena je granica tečenja. Dok se gornja granica tečenja odlično preklapa kod svih epruveta, vidljiva su manja odstupanja kod donje granice tečenja, a manja odstupanja vidljiva su i u području plastične deformacije. Pregled gornjih i donjih granica tečenja za E/MAA prije samoobnavljanja dan je u tablici 6.3. Iz dijagrama je vidljivo da se maksimalno naprezanje koje može materijal podnijeti, rastezna čvrstoća, poklapa s gornjom granicom tečenja.

Tablica 6.3. Gornje i donje granice tečenja za E/MAA prije samoobnavljanja

Red. br. epruvete	s_0 [mm ²]	F_{eg} [N]	R_{eg} [MPa]	F_{ed} [N]	R_{ed} [MPa]
1.	33,39	580	17,4	537,7	16,1
2.	55,87	1000	17,9	943,8	16,9
3.	34,76	610	17,5	562,5	16,2
		srednja vrijednost:	17,6		16,4
		standardna devijacija:	0,216025		0,355903

Gdje je:

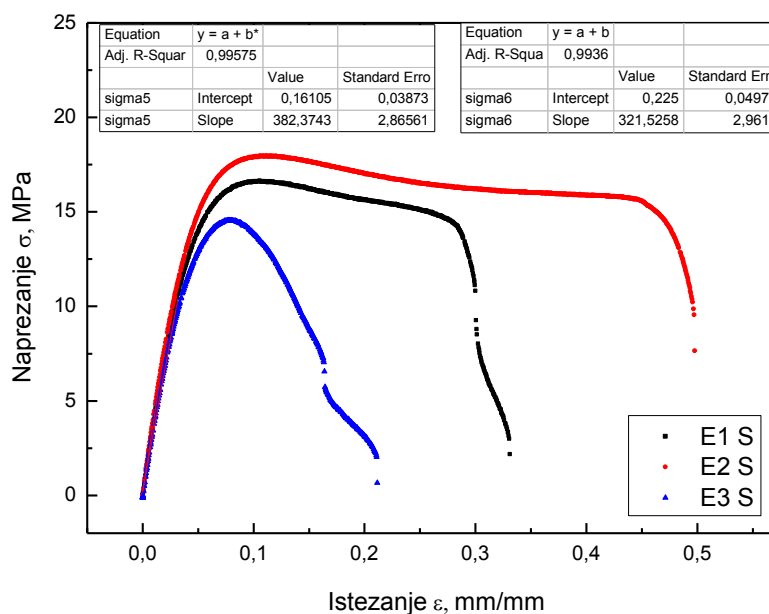
S_0 – poprečni presjek epruvete

F_{eg} – sila pri kojoj je došlo do gornje granice tečenja materijala

F_{ed} – sila pri kojoj je došlo do donje granice tečenja materijala

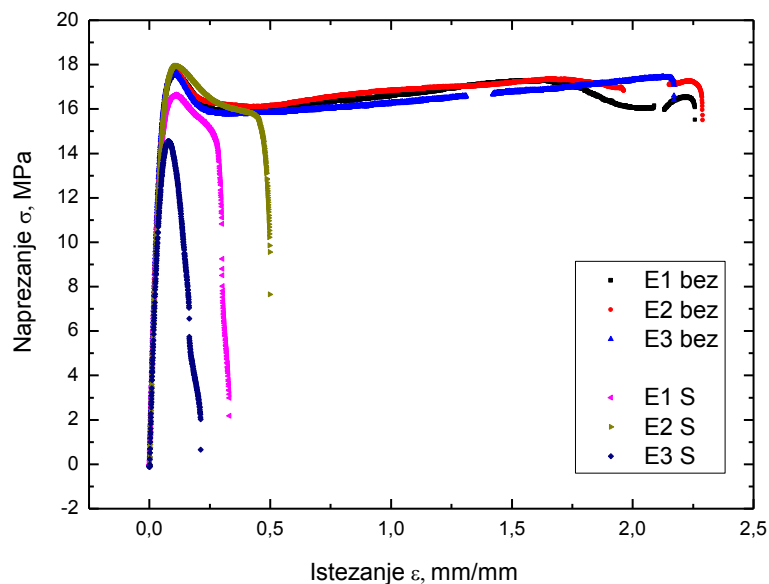
R_{eg} – gornja granica tečenja

R_{ed} – donja granica tečenja



Slika 6.17. Dijagram Naprezanje-Istezanje za sve samoobnovljene epruvete nakon balističkog testa

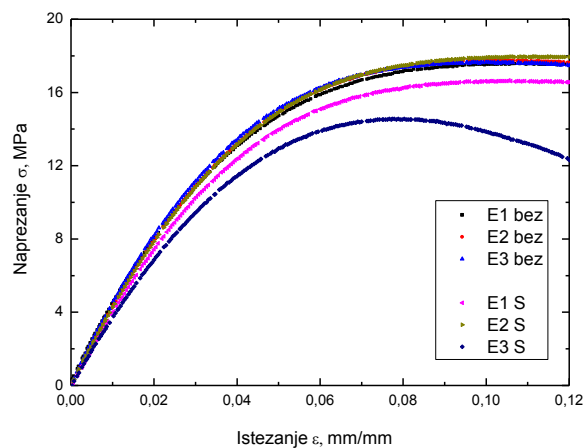
Na slici 6.17 prikazana je usporedba dijagrama za samoobnovljene epruvete. Krivulje se oblikom značajno razlikuju od krivulja prije balističkog testa prikazanih na slici 6.16. Početno linearno područje je približno jednako kod svih epruveta. To znači da je krutost materijala nakon samoobnavljanja nepromijenjena. Kod ovih epruveta nije vidljiva granica tečenja, a vrijednosti rastezne čvrstoće se značajno razlikuju. Vidljiva je i velika neujednačenost u istezljivosti s maksimalnom razlikom od preko 100% (epruvete E2 i E3).



Slika 6.18. Dijagram Naprezanje-Istezanje za sve epruvete

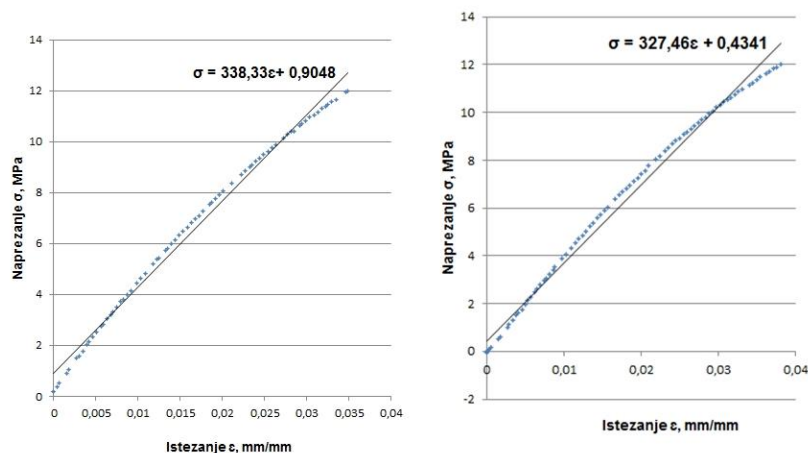
Iz zajedničkog dijagrama naprezanje-istezanje za sve epruvete vidljivo je da je prostrjeljivanje zrnom znatno utjecalo na svojstva materijala. Prostrijeljene epruvete mogu podnijeti znatno manje naprezanje, a i istezanje je uvelike smanjeno.

Detalj elastičnog područja iz slika 6.18 prikazan je na slici 6.19. Ovdje je vidljivo da je kod nekih samoobnovljenih epruveta (E1 i E3) krutost i pri manjim naprezanjima pala u odnosu na epruvete prije balističkog testa.

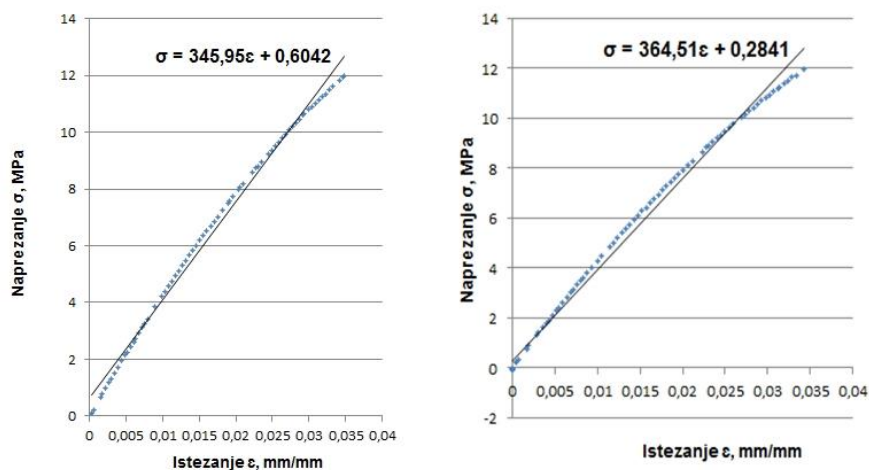


Slika 6.19. Uvećani detalj elastičnog područja samoobnovljenih epruveta

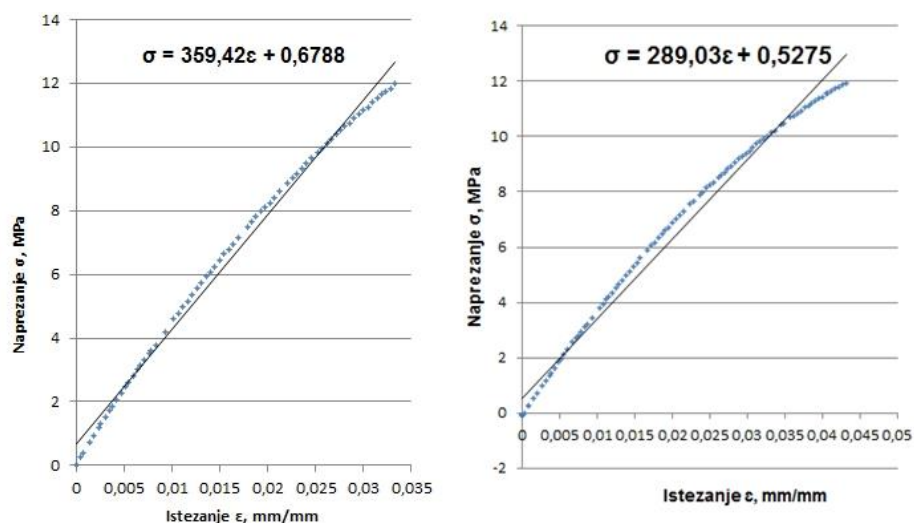
Detaljnija analiza modula elastičnosti dana je slikama 6.20 do 6.22. Kao približno elastično područje odabrana su naprezanja do 12 MPa.



Slika 6.20. Modul elastičnosti, E za epruvetu br. 1 (lijevo-epruveta prije prostrjeljivanja; desno-epruveta nakon prostrjeljivanja)



Slika 6.21. Modul elastičnosti, E za epruvetu br. 2 (lijevo-epruveta prije prostrjeljivanja; desno-epruveta nakon prostrjeljivanja)



Slika 6.22. Modul elastičnosti, E za epruvetu br. 3 (lijevo-epruveta prije prostrjeljivanja; desno-epruveta nakon prostrjeljivanja)

Modul elastičnosti za pojedinu epruvetu može se očitati iz dijagrama prema jednadžbi pravca (6.4) koji aproksimira skup točaka dobivenih ispitivanjem

$$\sigma = E \cdot \epsilon + \text{konst.}, [\text{MPa}] \quad (6.4)$$

te je prikazan tablicom 6.4.

Tablica 6.4. Modul elastičnosti za pojedinu epruvetu

Red. br. epruvete	Opis epruvete	Modul elastičnosti, E [MPa]
1.	prije balističkog ispitivanja	338,33
	nakon balističkog ispitivanja	327,46
2.	prije balističkog ispitivanja	345,95
	nakon balističkog ispitivanja	364,51
3.	prije balističkog ispitivanja	359,42
	nakon balističkog ispitivanja	289,03

Rezultati dobiveni tablicom 6.4 pokazuju da balističko ispitivanje ipak nije imalo velik utjecaj modul elastičnosti materijala.

Vrijednost konačnog istežanja određuje se prema izrazu:

$$\varepsilon_k = \frac{l_k - l_0}{l_0} \cdot 100 \% \quad (6.5)$$

Tablica 6.5. Izračunate vrijednosti istežljivosti za pojedine epruvete

Red. br. Epruvete	Opis epruvete	Istežljivost, ε_k [%]
1.	prije balističkog ispitivanja	228,6
	nakon balističkog ispitivanja	33,57
2.	prije balističkog ispitivanja	228,6
	nakon balističkog ispitivanja	50
3.	prije balističkog ispitivanja	228,6
	nakon balističkog ispitivanja	21,4

6.4. Rezultati mjerenja tvrdoće E/MAA

Tvrdoća se nakon ispitivanja dubine otiska nastalog utiskivanjem kuglice dobije iz jednadžbe:

$$H = \frac{1}{D\pi} \cdot \frac{F}{h}, [\text{N/mm}^2] \quad (6.6)$$

U obzir je potrebno uzeti i faktor korekcije. Od očitane vrijednosti dubine otiska oduzima se faktor korekcije koji se očitava iz dijagrama priloženog uz uređaj (tvrdomjer proizvođača Zwick, model 3106).

Ranije je navedeno da je određivanje tvrdoće materijala provedeno u skladu s normom HRN EN ISO 2039-1 prema kojoj je propisana minimalna debljina epruvete 4 mm. Ispitivana epruveta debljine 3,6 mm malo odstupa od norme, no u prihvatljivoj mjeri.

Uvjeti ispitivanja bili su:

- Tvrdomjer s kuglicom promjera $D = 5 \text{ mm}$
- Sila utiskivanja $F = 63,8 \text{ N}$ (6,5 kp)
- Korekcija od 0,01 mm

Ispitivanjem uz navedene uvjete dobiveni su rezultati prikazani u tablici 6.6.

Tablica 6.6. Rezultati mjerenja tvrdoće

Epruveta	Očitavanje	10'		30'		60'	
		h [mm]	H [N/mm ²]	h [mm]	H [N/mm ²]	h [mm]	H [N/mm ²]
2	1	0,250	16,9	0,270	15,6	0,280	15,1
	2	0,280	15,1	0,300	14,0	0,310	13,5
	3	0,270	15,6	0,258	16,4	0,300	14,0
	4	0,275	15,3	0,295	14,3	0,305	13,8
	5	0,275	15,3	0,295	14,3	0,305	13,8
5	6	0,310	13,5	0,325	12,9	0,345	12,1
	7	0,255	16,6	0,275	15,3	0,290	14,5
	8	0,220	19,4	0,235	18,1	0,250	16,9
	9	0,270	15,6	0,285	14,8	0,300	14,0
	10	0,290	14,5	0,310	13,5	0,320	13,1

7. ZAKLJUČAK

Iako se samoobnavljajući materijali istražuju već desetak godina, u Hrvatskoj su oni relativno nepoznati. Ovim radom dan je pregled mehanizama obnavljanja. U radu je ispitan kopolimer etilena i metakrilatne kiseline, ionomer trgovačkog naziva Surlyn® 8940. Ovaj materijal spada u skupinu intrinzičnih samoobnavljajućih polimera koji zacjeljuje uz pomoć topline.

Pri izradbi ploča u kalupu prethodno je bilo potrebno osušiti granulat, a kalup obložiti silikonskim podlogama. Daljnje poboljšanje bilo bi moguće kada bi granulat mogao proći do kalupa direktno iz sušionika kako bi se izbjeglo navlačenje vlage iz zraka i kada bi se mogao povećati tlak za istiskivanje mjehurića. Hrapavost kalupa utječe na prozirnost materijala. Za vrlo glatke plohe materijal je potpuno proziran, dok je kod hrapavih površina mat.

Balistički test uspješno je proveden i materijal trenutno zacjeljuje rupu nastalu prolaskom metka od 9 mm, međutim ostaje vidljiv ožiljak. Mikroskopska analiza ožiljka pokazuje da je nakon prolaska metka vidljivo onečišćenje materijala. Potrebna je daljnja analiza kako bi se utvrdilo točno porijeklo onečišćenja i na koji način ono utječe na svojstva.

Analiza tališta potvrđuje da je Surlyn® 8940 kopolimer dvaju polimera, budući da su prisutna dva temperaturna intervala taljenja.

Statički rastezni pokus materijala prije balističkog ispitivanja pokazuje da je materijal prerađen na ovaj način izotropan. Nakon prostrjeljivanja usprkos samozacjeljivanju svojstva slabe. Utjecaj na krutost je mali, čvrstoća je neujednačena, a najviše je oslabljena duktilnost. Dobiveni dijagrami pokazali su kako se svojstva samoobnovljenih materijala mogu predvidjeti u elastičnom području dok to nije slučaj u plastičnom području. Granica tečenja je kod materijala prije prostrjeljivanja jasno izražena što nije slučaj sa samoobnovljenim materijalom kroz kojeg je prošao metak.

Ispitivanje tvrdoće potvrdilo je ujednačenost svojstava po površini ploče.

Kao što je navedeno u poglavlju 4.3.4.2 ovaj kopolimer nije pogodan za široku primjenu, već ga je potrebno ojačati, no da bi se što bolje razumjelo ponašanje kompozita, potrebno je proučiti i ponašanje novih materijala za izradu matrice.

LITERATURA

- [1] Filetin, T., Kovačićek, F., Indof, J.: Svojstva i primjena materijala, FSB, Zagreb, 2007.
- [2] Mercier, J.P., Zambelli, G., Kurz, W.: Introduction to Materials Science
- [3] Hager, M. D., Greil, P., Leyens, C., van der Zwaag, S., Schubert, U. S.: Self-Healing Materials
- [4] Wu, D. Y., Meure, S., Solomon, D.: Self-Healing polymeric materials: A review of recent developments
- [5] MatWeb-Material Property Data,
<http://www.matweb.com/search/datasheettext.aspx?matguid=982683b85300430286ef993d1a0ca29e> (pristupljeno 16.2.2015.)
- [6] DuPont Packaging & Industrial Polymers,
http://www.dupont.com/content/dam/dupont/products-and-services/packaging-materials-and-solutions/packaging-materials-and-solutions-landing/documents/surlyn_8940.pdf (pristupljeno 16.2.2015.)
- [7] Bixby International
http://www.bixbyintl.com/documents/Surlyn_8940.pdf (pristupljeno 16.2.2015.)
- [8] Sellier & Bellot 9x19 FMJ 8g
<http://www.bojna.hr/hr/page/detail/gitm/650/mode/window/cmd/bigimage/> (pristupljeno 17.2.2015.)
- [9] Sellier & Bellot
<http://www.sellier-bellot.cz/pistol-and-revolver-bullets.php> (pristupljeno 17.2.2015.)
- [10] Olympus
<http://www.olympus-ims.com/de/microscope/bx51p/> (pristupljeno 18.2.2015.)
- [11] Kodvanj, J...[et al]. Značenje eksperimentalne mehanike u
<https://bib.irb.hr/datoteka/588461.rad24.pdf> (pristupljeno 18.2.2015.)
- [12] Svojstva, Fakultet strojarstva i brodogradnje, 7.listopada 2014.
http://www.fsb.unizg.hr/zavod_za_materijale/download/4ac5276f569cf702d58673e8f43576d8.pdf (pristupljeno 20.2.2015.)